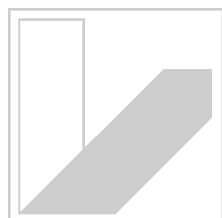


SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND REAKTIVITÄT VON PLATIN(II)-KOMPLEXEN MIT CYCLOHEPTATRIENYLPHOSPHAN- LIGANDEN

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Fakultät für Biologie, Chemie und
Geowissenschaften der Universität Bayreuth

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II

vorgelegt von

Bettina Ullmann

geboren in Ingolstadt

2005

Vollständiger Abdruck der vom Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften.

Tag der Einreichung der Arbeit: 4. 1. 2005

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 14. 3. 2005

| | | |
|--------------------|--------------------|--------------|
| Prüfungsausschuss: | Prof. Dr. G. Platz | Vorsitzender |
|--------------------|--------------------|--------------|

| | |
|-------------------------|--------------|
| Prof. Dr. B. Wrackmeyer | 1. Gutachter |
|-------------------------|--------------|

| | |
|-------------------------|--------------|
| Prof. Dr. M. Herberhold | 2. Gutachter |
|-------------------------|--------------|

Prof. Dr. R. Schobert

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2001 bis Juni 2004 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Bernd Wrackmeyer und Herrn Professor Dr. Max Herberhold am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Bayreuth angefertigt. Bei Herrn Prof. Dr. Rhett Kempe möchte ich mich für die Bereitstellung von verschiedenen Arbeitsplätzen bedanken.

Mein aufrichtiger Dank gilt meinen beiden verehrten akademischen Lehrern

Herrn Professor Dr. Bernd Wrackmeyer

und

Herrn Professor Dr. Max Herberhold

für die Überlassung des interessanten Themas. Ihre zwanglose, freundliche und doch intensive Betreuung hat ebenso wie ihre stete Diskussionsbereitschaft und die vielen wertvollen Hinweise und Anregungen sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei **Dr. Oleg Tok** für die Messung zahlreicher NMR-Spektren und deren Diskussion, für die immerwährende Hilfsbereitschaft und die freundschaftliche Unterstützung dieser Arbeit bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank **Prof. Dr. Rhett Kempe** und **Dr. Wolfgang Milius** für die Erstellung der Röntgenstrukturanalysen.

Bedanken möchte ich mich auch bei **Dr. Thomas Schmalz**, der mir mit wertvollen Tipps und Ideen für diese Arbeit zur Seite stand.

Besonderer Dank gilt meinen Labor- und Arbeitsgruppenkollegen **Dr. Anahid Ayazi**, **Anna Dietel**, **Dr. Elena Klimkina** und **Stefan Bayer**, die für ein angenehmes Arbeitsklima gesorgt haben und mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützten.

Ferner danke ich allen Mitarbeitern, vor allem **Alexandra Kestel-Jakob**, **Christian Görl**, **Heidi Maisel**, **Marlies Schilling**, **Stefan Deeken** und **Walter Kremnitz**, des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II, die für eine freundliche Atmosphäre gesorgt haben und immer sehr hilfsbereit waren.

Ein besonders großer Dank geht, in chronologischer Reihenfolge, an meine Hauptpraktikanten **Stefan Reber**, **Steffen Eller**, **Stefka Kinzel**, **Kristina Görmer** und **Christine Schödel** und natürlich auch an meine Grundpraktikanten, mit denen ich viel Spaß im Labor hatte.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Freunden für die immerwährende moralische und tatkräftige Unterstützung bedanken.

Ein besonders herzlicher Dank gilt meinen Eltern, **Traudl** und **Erich Ullmann**, sowie meiner Schwester **Liane** für ihre stetige Bereitschaft, mich in allem zu unterstützen.

Der größte Dank gilt meinem Freund **Wolfgang Uebersezig**, der immer für mich da war.

Für Wolfgang

und

meine Familie

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

| | |
|-------------------|--|
| 1D | eindimensional |
| 2D | zweidimensional |
| Å | Ångström |
| Abb. | Abbildung |
| br | breit |
| ⁿ Bu | n-Butyl, $-(CH_2)_3CH_3$ |
| ⁿ BuLi | n-Butyllithium, $Li(CH_2)_3CH_3$ |
| ^t Bu | tert.-Butyl, $-C(CH_3)_3$ |
| °C | Grad Celsius |
| cod | Cycloocta-1,5-dien, C_8H_{12} |
| d | Tag |
| d | Dublett |
| dB | Dezibel |
| dd | dupliziertes Dublett |
| dt | dupliziertes Triplet |
| E | Chalkogen |
| Et | Ethyl, $-C_2H_5$ |
| ext. | extern |
| Fc | Ferrocenyl, $(C_5H_5)Fe(C_5H_4^-)$ |
| gHSQC | g radient H eteronuclear S ingle Q uantum C oherence |
| h | Stunde |
| HV | Hochvakuum |
| Hz | Hertz |
| I | Kernspin |
| INEPT | I nsensitive N uclei E nhanced by P olarisation T ransfer |
| J | Kopplungskonstante [Hz] |
| K | Kelvin |
| L | Ligand |
| m | Multiplett |
| M | Molekulargewicht [g/mol] |
| Me | Methyl, $-CH_3$ |

| | |
|-----------------|--|
| MeLi | Methylithium |
| mg | Milligramm |
| MHz | Megahertz |
| min | Minute |
| ml | Milliliter |
| mmol | Millimol |
| n.b. | nicht beobachtet |
| NMR | N uclear M agnetic R esonance |
| NOE | N uclear O verhauser- E ffect |
| Ph | Phenyl, -C ₆ H ₅ |
| ppm | parts per million |
| ⁱ Pr | iso-Propyl |
| q | Quadruplett |
| R | Organyl-Rest |
| RT | Raumtemperatur |
| s | Singulett |
| s. | siehe |
| Schmp. | Schmelzpunkt |
| t | Triplett |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMS | Tetramethylsilan |
| vt | virtuelles Triplett |
| X | Halogen |
| Zahlen | Dezimalstellen sind durch . getrennt |
| Zers. | Zersetzungspunkt |

Die Kopplungskonstanten werden wie folgt angegeben:

| | |
|-----|-----------------------------------|
| () | $^n J(^1\text{H}, \text{X})$ |
| [] | $^n J(^{31}\text{P}, \text{X})$ |
| { } | $^n J(^{195}\text{Pt}, \text{X})$ |
| < > | $^n J(^{29}\text{Si}, \text{X})$ |
| | $^n J(^{77}\text{Se}, \text{X})$ |
| // | $^n J(^{117}\text{Sn}, \text{X})$ |
| \\ | $^n J(^{119}\text{Sn}, \text{X})$ |

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|--|-----------|
| 1. EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG | 1 |
| 2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION | 11 |
| 2.1. Cycloheptatrienylphosphane..... | 11 |
| 2.1.1. Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan (1)..... | 11 |
| 2.1.2. 1-Cyclohepta-2,4,6-trienyl(diphenyl)phosphan (3)..... | 12 |
| 2.1.3. Di(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)methylphosphan (6) | 14 |
| 2.1.4. 1-Cyclohepta-2,4,6-trienyl(dimethyl)phosphan (8)..... | 18 |
| 2.1.5. DFT-Berechnung der Geometrie von Cycloheptatrienylphosphan | 19 |
| 2.2. Chalkogenide der Phosphane..... | 20 |
| 2.3. Platin(II)-Komplexe mit Cycloheptatrienylphosphanen..... | 25 |
| 2.3.1. Platin(II)-Komplexe mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (3)..... | 25 |
| 2.3.2. Platin(II)-Komplexe mit $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (6) | 31 |
| 2.3.3. Platin(II)-Komplexe mit $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (8) | 33 |
| 2.4. Alkinylierung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (12)..... | 35 |
| 2.4.1. Monoalkinylierung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (12)..... | 35 |
| 2.4.2. Bis(alkinylierung) von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (12) | 38 |
| 2.5. Methylierung der Alkin-1-yl(chloro)platin-Komplexe..... | 44 |
| 2.5.1. Methylierung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$ (24)..... | 50 |
| 2.5.2. Methylierung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})$ (25) | 55 |
| 2.5.3. Methylierung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)$ (27) | 60 |
| 2.5.4. Mechanismus der Methylierung..... | 66 |
| 2.6. 1,1-Organoborierung der Alkin-1-ylplatin-Komplexe | 67 |
| 2.6.1. 1,1-Organoborierung der Alkin-1-yl(chloro)platin-Komplexe..... | 68 |
| 2.6.2. 1,1-Organoborierung der Di(alkin-1-yl)platin-Komplexe..... | 72 |
| 2.7. Umsetzung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (2) mit LiSnMe_3 | 88 |
| 3. EXPERIMENTELLER TEIL | 98 |
| 3.1. Arbeitstechnik und Lösungsmittel | 98 |

| | |
|--|------------|
| 3.2. Physikalische Messungen und Analytik | 98 |
| 3.3. Ausgangsverbindungen | 100 |
| 3.4. Synthesevorschriften..... | 101 |
| 3.4.1. Cycloheptatrienylphosphane..... | 101 |
| 3.4.2. Chalkogenide der Phosphane..... | 102 |
| 3.4.3. Platin(II)-Komplexe mit Cycloheptatrienylphosphanen..... | 103 |
| 3.4.4. Alkinylierung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (12)..... | 105 |
| 3.4.5. Methylierung der Alkin-1-yl(chloro)platin-Komplexe..... | 106 |
| 3.4.6. 1,1-Organoborierung der Alkin-1-ylplatin-Komplexe | 107 |
| 3.4.7. Umsetzung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (2) mit LiSnMe_3 | 108 |
| 4. ZUSAMMENFASSUNG..... | 109 |
| 5. SUMMARY | 116 |
| 6. AUSBLICK | 123 |
| 7. LITERATUR..... | 124 |
| 8. ANHANG | 130 |

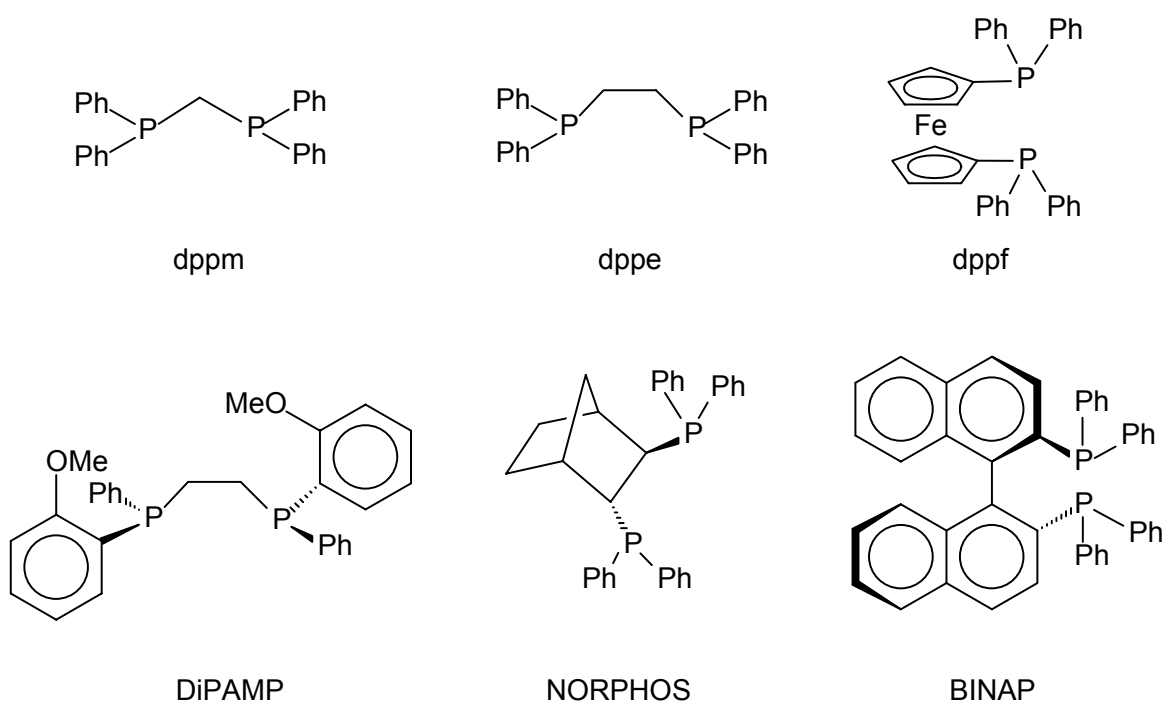
ABBILDUNGSVERZEICHNIS

| | | |
|-----------------|---|----|
| Abb. 1: | ^1H -NMR- und NOE-Spektren von $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (6)..... | 16 |
| Abb. 2: | gHSQC-Spektrum von $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (6)..... | 17 |
| Abb. 3: | Modell von $\text{H}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ mit C_7H_7 in axialer und in äquatorialer Stellung..... | 19 |
| Abb. 4: | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit ^{77}Se -Satelliten (★) und $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Se=PPh}_2(\text{C}_7\text{H}_7)$ (9c) | 21 |
| Abb. 5: | ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Se=PMe}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (10c) | 21 |
| Abb. 6: | Molekülstruktur von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (12) | 29 |
| Abb. 7: | ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Me}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (14) bei RT, -60 und -80 °C | 33 |
| Abb. 8: | Molekülstruktur von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$ (22) | 41 |
| Abb. 9: | Molekülstruktur von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)$ (27)..... | 44 |
| Abb. 10: | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3) der Reaktionslösung der Umsetzung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$ (24) mit MeLi mit den Methylierungsprodukten 29 , 34 , 38 , 40 und X | 51 |
| Abb. 11: | ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3) des Bereichs der Methyl-Gruppen aus der Reaktionslösung bei der Umsetzung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$ (24) mit MeLi | 52 |
| Abb. 12: | Ausschnitt aus dem $^1\text{H}\{^{31}\text{P}_{\delta=96.4}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3) bei der Umsetzung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$ (24) mit MeLi..... | 53 |
| Abb. 13: | Ausschnitt aus dem $^1\text{H}\{^{31}\text{P}_{\delta=103.0}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3) bei der Umsetzung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$ (24) mit MeLi..... | 54 |
| Abb. 14: | Ausschnitt aus dem $^1\text{H}\{^{31}\text{P}_{\nu=11185.5\text{ Hz}}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3) bei der Umsetzung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$ (24) mit MeLi ... | 54 |
| Abb. 15: | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Kontrolle einer Reaktionslösung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})$ (25) mit MeLi bei Erhitzen auf 40 °C | 59 |
| Abb. 16: | Molekülstruktur von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{Me})(\text{MeC=CH-SiMe}_3)$ (44) | 62 |
| Abb. 17: | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 21A | 75 |

| | |
|---|----|
| Abb. 18: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2$ (41) mit BEt_3 | 78 |
| Abb. 19: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$ (22) mit BEt_3 | 81 |
| Abb. 20: Ausschnitte aus dem $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$ (22) mit BEt_3 | 82 |
| Abb. 21: gHSQC-Spektrum von 22D | 84 |
| Abb. 22: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 46 | 90 |
| Abb. 23: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 46 | 91 |
| Abb. 24: Signal bei 165.0 ppm des $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von 46 | 92 |
| Abb. 25: Signal bei 130.0 ppm des $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von 46 | 93 |
| Abb. 26: Signal bei -108.9 ppm des $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von 46 | 94 |
| Abb. 27: Signal bei -130.6 ppm des $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von 46 | 95 |

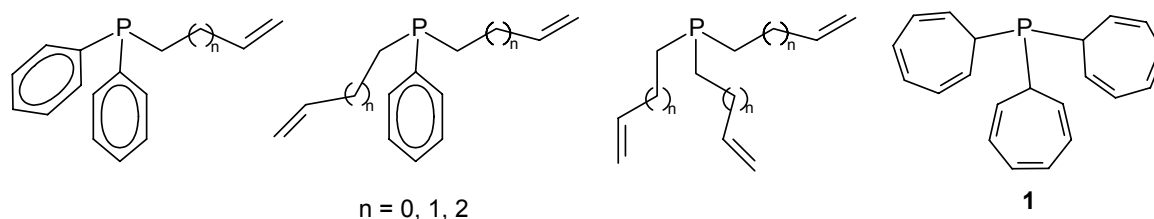
1. EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG

Phosphan-Liganden nehmen in der Komplexchemie eine bedeutende Stellung ein, da sie zum einen gute σ -Donor-Liganden sind und zum anderen leicht modifiziert werden können, um als Chelat-Liganden zu fungieren. Beliebte Diphosphane sind dppm^1 , dppe^1 , dppf^2 oder chirale Liganden wie beispielsweise DiPAMP^3 , BINAP^4 oder NORPHOS^5 (Schema 1). Bei DiPAMP sind die Phosphor-Atome, bei NORPHOS die organischen Gruppen, die am Phosphor gebunden sind, chiral, und BINAP besitzt eine Chiralität durch die Festlegung der Konformation des gesamten Moleküls. Diese Phosphane werden als Liganden für Katalysatoren bei asymmetrischen Synthesen eingesetzt. Ein mit DiPAMP chelatisierter Rhodium-Komplex wird zum Beispiel als Katalysator bei der asymmetrischen Hydrierung zur Synthese von L-Dopa, einem Medikament zur Behandlung der Parkinson'schen Krankheit, verwendet⁶.



Schema 1: Ausgewählte zweizählige Phosphan-Liganden

Im Gegensatz zu den Diphosphanen gibt es in der Literatur nur wenige Beispiele für Chelat-Liganden, bei denen die eine Koordinationsstelle das Phosphor-Atom und die andere ein olefinischer Rest ist, welcher side-on an das Zentralmetall binden kann⁷⁻¹⁵. Die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse (Schema 2) gehen auf R. S. Nyholm, M. A. Benett und G. E. Hartwell in den 60er- und 70er-Jahren zurück. Ein attraktiver Vertreter dieser Klasse ist das in der Arbeitsgruppe von M. Herberhold 1995 beschriebene Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan **1**¹⁶.



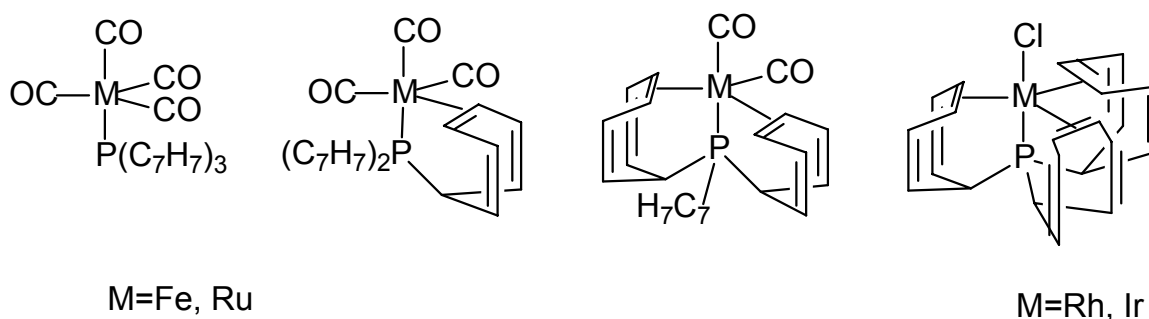
Schema 2: Olefinische Phosphane

Von diesem Liganden **1** wurde eine größere Stabilität durch die drei Ringsysteme im Gegensatz zu den offenkettigen olefinischen Resten der anderen Liganden erwartet. Er besitzt durch die drei Cycloheptatrienyl-Ringe mehrere C=C-Bindungen, welche an ein Zentralmetall koordinieren können. Dieses spezielle Phosphan kann deshalb als ein bis zu vierzähliger Ligand fungieren¹⁷ (Schema 3).

Koordinationsverbindungen des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans wurden mit den Elementen der 6. Gruppe (Cr, Mo, W) von K. Bauer hergestellt und untersucht. Hierbei wurde ein Carbonyl-Ligand des $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) photochemisch entfernt und durch **1** substituiert. In diesen Fällen ist **1** über das Phosphor-Atom an das Zentralmetall gebunden, was im Einklang mit den Forderungen der spektrochemischen Reihe nach Jørgenson¹⁸ steht, wonach immer erst das Phosphor-Atom des Liganden koordiniert, bevor ein anderes Atom des Ligandensystems mit seinem freien Elektronenpaar an das Zentralmetall bindet. Durch weitere UV-Bestrahlung wurde ein Chelat-Komplex erhalten, bei dem ein C_7 -Ring mit der mittleren C=C-Bindung an das Metallatom gebunden wurde¹⁹.

Mit den Komplexfragmenten der 8. Gruppe $[M(CO)_{5-x}]$ ($M = Fe, Ru$; $x = 1-3$) wurden trigonal-bipyramidale Strukturen erhalten, bei denen **1** als ein Sechselektronen-Donor-Ligand wirkt. Dabei koordinieren das Phosphor-Atom sowie zwei der drei Siebenringe an die entsprechenden Übergangsmetalle²⁰ (Schema 3).

Mit den Metallen Rh und Ir gelang es, eine η^2 -Koordination aller drei Cycloheptatrienyl-Substituenten zu erhalten²¹ (Schema 3). Demgemäß wurde $[(cod)M(\mu-Cl)]_2$ mit **1** zu einem gelb-orangen bzw. gelben Komplex umgesetzt, der $P(C_7H_7)_3$ als vierzähligen Dreifuß-Liganden enthält.



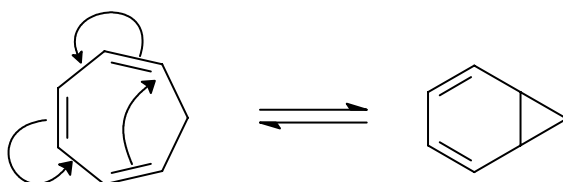
Schema 3: Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan **1** als ein-, zwei- und dreizähliger Ligand in Fe- und Ru-Komplexen²⁰ und als vierzähliger Ligand in Rh- und Ir-Komplexen²¹

Mithilfe der chemischen Verschiebung in den $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren können Voraussagen bezüglich der Haptizität des Phosphan-Liganden getroffen werden. Bei den Rh-Komplexen²² liegt beispielsweise das ^{31}P -NMR-Dublett des vierzähligen Phosphans zwischen 310 und 350 ppm, das des dreizähligen zwischen 180 und 240 ppm, des zweizähligen zwischen 120 und 160 ppm und das des einzähligen Liganden zwischen 40–70 ppm²³.

Die Siebenringe des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans **1** sind meist nicht sehr fest am Metall koordiniert, so dass es zu dynamischen „Prozessen“ kommt, wie es auch schon bei Verbindungen mit anderen olefinischen Phosphanen beobachtet wurde^{24,25}. NMR-spektroskopische Messungen bei Raumtemperatur zeigen dann nur breite gemittelte Signale. Erst bei tiefen Temperaturen lassen

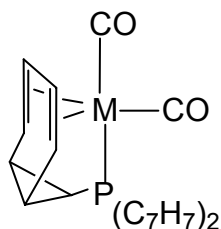
sich die Signale der koordinierten und der freien Ringe unterscheiden²⁶. Deshalb war eine Aufgabe dieser Arbeit, neue Cycloheptatrienylphosphan-Liganden zu entwickeln, die weniger zur Dynamik neigen.

Ein besonderer Aspekt der Chemie des Cycloheptatriens ist die Valenzisomerisierung zum Norcaradien (Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien) (Schema 4). Durch intramolekulare Cope-Umlagerung stellt sich bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen dem monocyclischen Siebenring und dem Bicyclus ein, wobei im Allgemeinen das Gleichgewicht auf der Seite des thermodynamisch stabileren Cycloheptatriens liegt. Die für diesen Prozess notwendige Aktivierungsenergie beträgt ca. 40 kJ/mol²⁷⁻²⁹. Die Umlagerung ist nach den Woodward-Hoffmann-Regeln disrotatorisch Symmetrie-erlaubt³⁰.



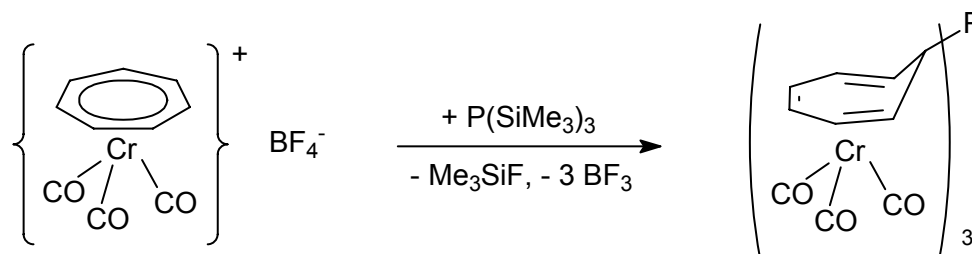
Schema 4: Cope-Umlagerung vom Cycloheptatrien zum Norcaradien

Der durch Valenzisomerisierung vom Cycloheptatrien zum Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien (Norcaradien) entstandene Bicyclus kann η^4 an ein Zentralmetall koordinieren. Ein Beispiel dafür ist $[(C_7H_7)_2P(\eta^2, \eta^2-C_7H_7)]M(CO)_2$ ($M = Fe, Ru$), ein Komplex, der bei der Isomerisierung von $[(C_7H_7)P(\eta^2-C_7H_7)_2]M(CO)_2$ ($M = Fe, Ru$) durch Temperaturerhöhung erhalten wird²⁰ (Schema 5).



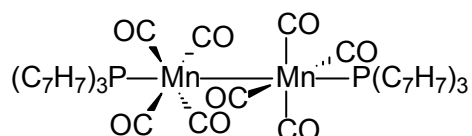
Schema 5: η^4 -Koordinierter Norcaradienyl-Substituent ($M = Fe, Ru$)²⁰

Weiterhin ist es möglich, mehrkernige Koordinationsverbindungen von **1** darzustellen. Dabei wird ein $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment an ein Cycloheptatrienylum-Ion zu einem Halbsandwich-Komplex gebunden. Dieser kationische Komplex wird anschließend mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ umgesetzt³¹ (Schema 6).



Schema 6: Mehrkerniger Chrom-Komplex des $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$

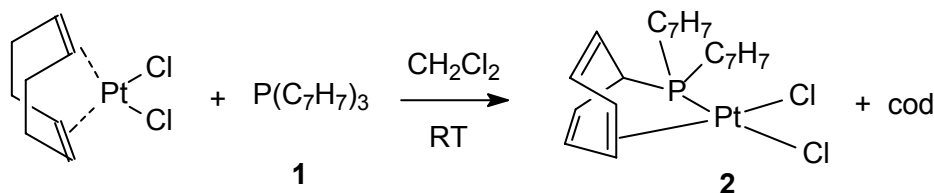
In ähnlicher Weise führt die Bestrahlung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Gegenwart von **1** zu dinuklearen Komplexen³² unter Erhalt einer Mn-Mn-Bindung. Die „Zweikerner“ (Schema 7) konnten durch oxidative Addition mit Halogenen gespalten werden. Bei der Umsetzung der entstandenen Verbindungen mit Silber-Salzen wurde der Halogeno-Ligand eliminiert, und an dessen Stelle koordinierte die mittlere C=C-Bindung eines Siebenringes, so dass von A. Pfeifer³³ wieder Chelat-Komplexe erhalten wurden³⁴. Außerdem wurden Komplexe der elektronenärmeren Übergangsmetalle V, Cr und Mn des Phosphans untersucht³⁵.



Schema 7: Zweikerniger Octacarbonyldimangan-Komplex des $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ ³²

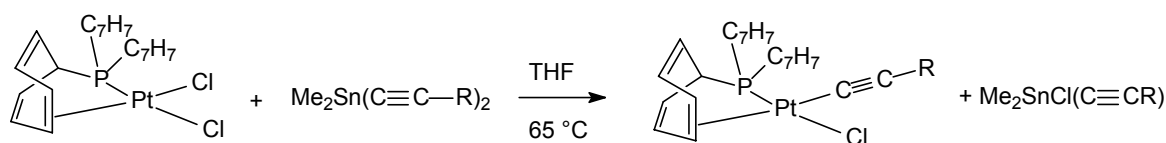
Das Reaktionsverhalten der Verbindungen der späten Übergangsmetalle (Ag, Cu) gegenüber dem Phosphan **1** wurde von N. Akkus^{36,37} erforscht. Dabei wurde Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan (**1**) an verschiedene Übergangsmetalle koordiniert, und die neuartigen Komplexe wurden hauptsächlich NMR-spektroskopisch überprüft. Dabei war es von Vorteil, Zentralmetalle zu wählen, die

selbst NMR-aktiv sind. Denn durch eine weitere NMR-Sonde lassen sich neue Informationen erhalten, welche für die Interpretation der Strukturelemente von großem Nutzen sein können. Ein wichtiges Beispiel derartiger Metalle ist Platin (^{195}Pt , nat. Häufigkeit 33.8 %, $I=1/2$). Über die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante können zusätzliche Informationen zur Struktur erhalten werden. Aspekte der Chemie der Elemente der Gruppe 10 (Ni, Pd, Pt) mit **1** erforschte T. Schmalz³⁸, wobei aus den angegebenen Überlegungen Platin(II)-Komplexe im Mittelpunkt standen. Diese Koordinationsverbindungen entstehen bei der Umsetzung von $(\text{cod})\text{PtCl}_2$ mit **1**. Der zweizählig koordinierte Cyclooctadien-Ligand wird durch **1** ersetzt, wobei das Phosphan über das Phosphor-Atom und über einen Siebenring an das Übergangsmetall gebunden ist (Schema 8). So entsteht ein wichtiges Ausgangsprodukt für weitere Synthesen, der Komplex $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**2**)³⁹.



Schema 8: Darstellung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**2**)³⁹

Es ist möglich, die beiden Chloro-Liganden zum einen durch andere Halogeno-, Pseudohalogeno-³⁹ oder Dichalkogenolato-Substituenten⁴⁰ und zum anderen durch Organyl-Reste⁴¹ zu ersetzen. Einer oder beide Chloro-Liganden konnten durch Alkynyl-Gruppen substituiert werden⁴². So gelang es erstmals, die interessante Verbindungsklasse $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-R})$ ($\text{R} = \text{Me}, ^t\text{Bu}, \text{Ph}, \text{Fc}, \text{SiMe}_3$) selektiv herzustellen (Schema 9).

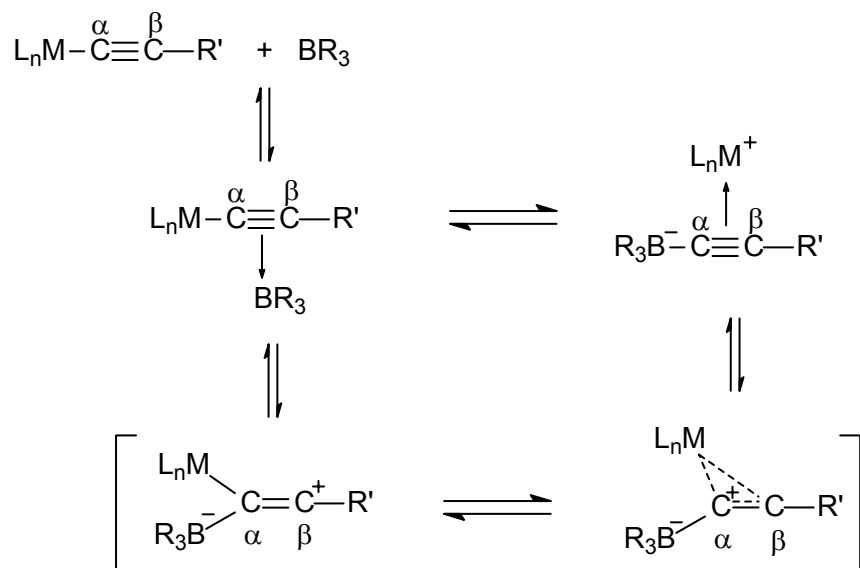


Schema 9: Darstellung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-R})$

Da der zweite, zum Phosphor *trans*-ständige Chloro-Ligand schwer austauschbar ist, sollten in dieser Arbeit unter anderem Versuche mit Lithiumorganylen unternommen werden, um den Chloro-Liganden am Platin gezielt zu ersetzen.

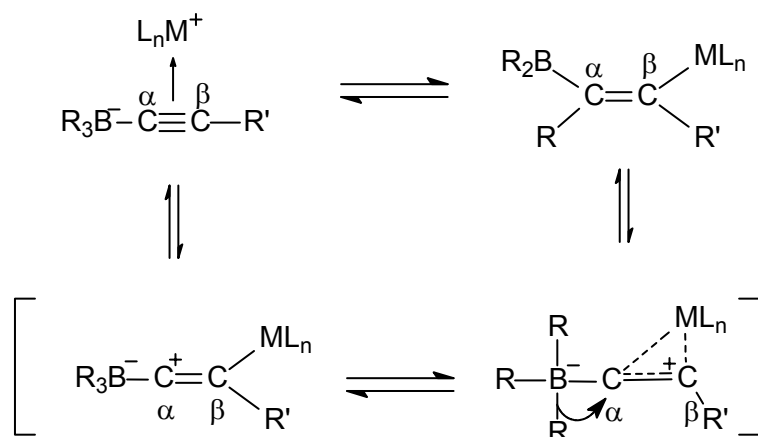
Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Mono- und Di(alkin-1-yl)platin-Komplexe herzustellen und daran 1,1-Organoborierungsreaktionen durchzuführen. Denn in den 80er-Jahren wurden von B. Wrackmeyer et al. bereits 1,1-Organoborierungsreaktionen an Di(alkin-1-yl)platin(II)-Verbindungen⁴³⁻⁴⁶ mit zweizähnigen Phosphan-Liganden untersucht. Dabei wurden unter anderem *cis*-koordinierende Diphosphan-Liganden verwendet. Die Reaktionen verliefen zum Teil so schnell, dass keine Zwischenprodukte isoliert werden konnten. Deshalb sollten nun Versuche unternommen werden, Koordinationsverbindungen des Typs $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-R)$ mit Trialkylboranen umzusetzen, um die Reaktion nach dem ersten Organoborierungsschritt abbrechen zu können.

Bei der Umsetzung von (Alkin-1-yl)metall-Verbindungen mit Trialkylboranen kommt es zunächst zu einer Wechselwirkung des freien p_z -Orbitals des Bortrialkyls mit den besetzten π -Orbitalen der $C\equiv C$ -Bindung. Der Angriff des Elektrophils erfolgt am α -C-Atom der C,C-Dreifachbindung und führt zur Spaltung der labilen $M-C\equiv$ -Bindung und gleichzeitig zur Knüpfung einer neuen $B-C\equiv C$ -Bindung. Dabei entsteht eine Borat-analoge Zwischenstufe, bei der sich das kationische Metallfragment durch π -Koordination an die $C\equiv C$ -Bindung stabilisiert (Schema 10)⁴⁷⁻⁵¹.



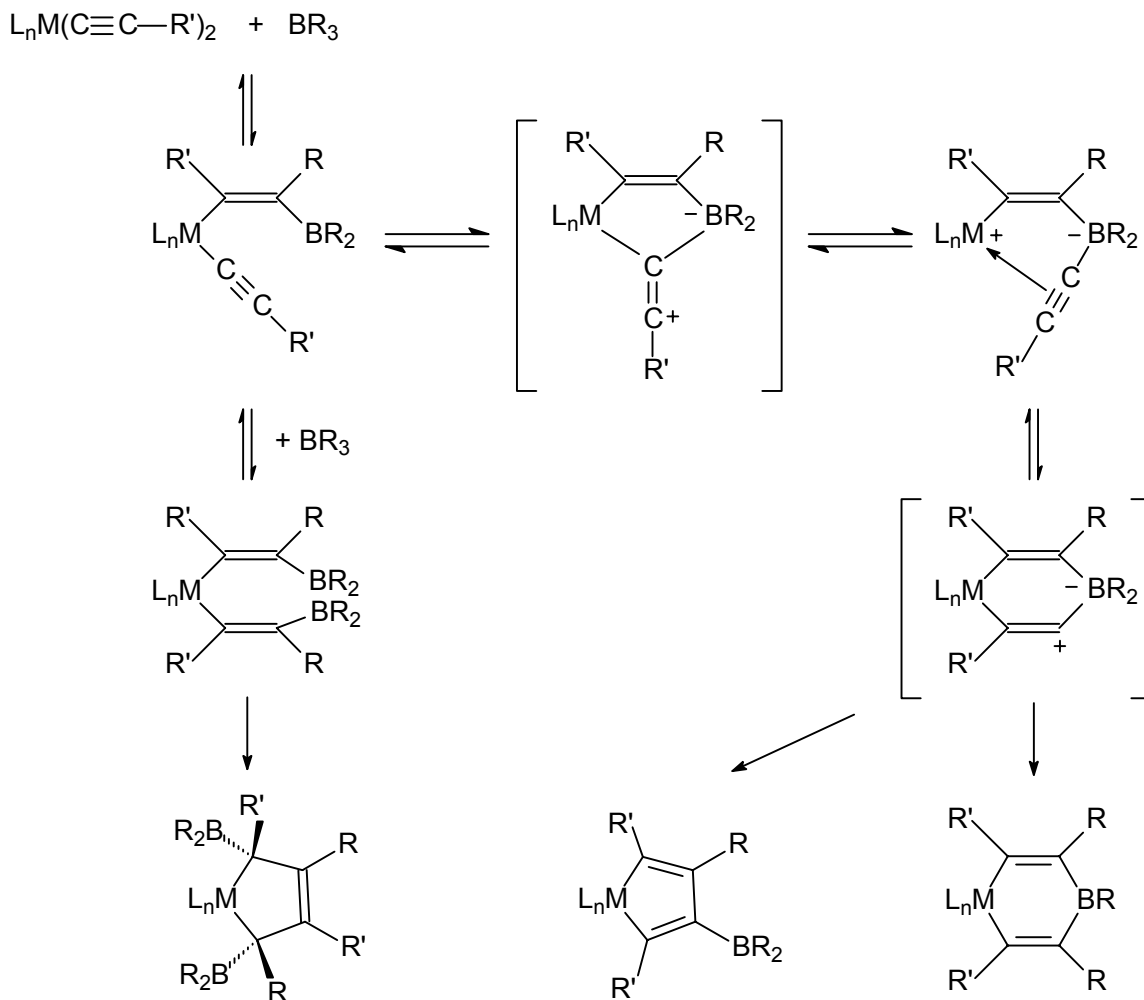
Schema 10

Das kationische Metallfragment greift schließlich am β -C-Atom der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung an, wobei gleichzeitig ein Organyl-Rest R vom Bor auf das α -Kohlenstoff-Atom der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung übertragen wird (Schema 11), weshalb von einer 1,1-Organoborierung gesprochen wird. Diese Reaktion verläuft, sofern R' kein weiterer metallorganischer Substituent^{48,52,53} ist, stereospezifisch und führt zu E-konfigurierten Alkenen^{49,50,54-57}. Dies lässt sich dadurch erklären, dass aufgrund der unsymmetrischen Verbrückung von L_nM eine Seite des Elektronenmangelzentrums blockiert wird. So kann der wandernde Rest R' nur auf der gegenüberliegenden Seite eintreten⁵¹.



Schema 11

Werden Di(alkin-1-yl)metall-Verbindungen verwendet, erhält man im ersten Schritt, gemäß dem oben beschriebenen Mechanismus, ein boryliertes E-Alken-Derivat, das noch eine zweite nucleophile M-C≡-Bindung besitzt (Schema 12)⁵⁸⁻⁶⁰. Das Intermediat kann verschiedene Reaktionswege einschlagen:



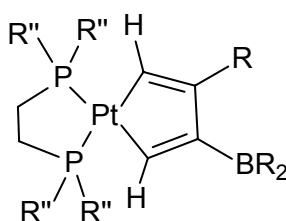
Schema 12: 1,1-Organoborierung von Di(alkin-1-yl)metall-Verbindungen
(M = Si, Sn, Pb, Pt; R' = H, Alkyl, Aryl, SiMe₃; R = Alkyl, Aryl)

- 1.) Wenn die zweite M-C≡-Bindung durch intramolekularen Angriff der Boryl-Gruppe gespalten wird, entsteht über ein Vinyl-Kation eine Borat-analoge Zwischenstufe. In dieser wird das kationische Metallfragment durch side-on-Koordination an die C≡C-Bindung der Alkynyl-Einheit stabilisiert⁶¹⁻⁶⁴. Dieser Verbindungstyp konnte für M = Pb⁶³, Sn⁶⁵ sowohl NMR-spektroskopisch als

auch durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. Nach der ersten Organoborierung liegt ein Gleichgewicht zweier Spezies vor, die über ein Vinyl-Kation ineinander übergehen können. Die Lage dieses dynamischen Gleichgewichts hängt von den Resten R und R' ab⁶²⁻⁶⁴. Die zwitterionischen Intermediate können durch intramolekulare Cyclisierung aus diesem Gleichgewicht entfernt werden. Dieser Schritt verläuft ebenfalls über ein Vinyl-Kation. Dabei greift das kationische Metallfragment am β -Kohlenstoff-Atom der $C\equiv C$ -Bindung an. Gleichzeitig wandert ein Organyl-Rest vom Bor zum α -C-Atom. Überträgt das Bor dabei seinen Alkenyl-Rest, entsteht ein boryliertes Metallo^{58,59,64,66-68}, während bei Wanderung des Alkyl-Restes ein 1-Metalla-4-bora-2,5-cyclohexadien^{60,69} gebildet wird.

- 2.) Ist ein zweites Äquivalent Trialkylboran verfügbar, kann durch schnelle intermolekulare Organoborierung ein diboryliertes 3-Metallapentadien-Derivat^{60,68,69} entstehen, das sich irreversibel in ein diboryliertes 1-Metalla-3-cyclopenten-Derivat^{60,64,69} umwandelt.

Nur bei Diphosphanplatin-Komplexen mit $R' = H$ wird die Bildung von Platina-2,4-cyclopentadien^{44,45} (Schema 13) beobachtet. Deshalb sollte in dieser Arbeit versucht werden, einen analogen Komplex mit Cycloheptatrienylphosphan-Liganden darzustellen.



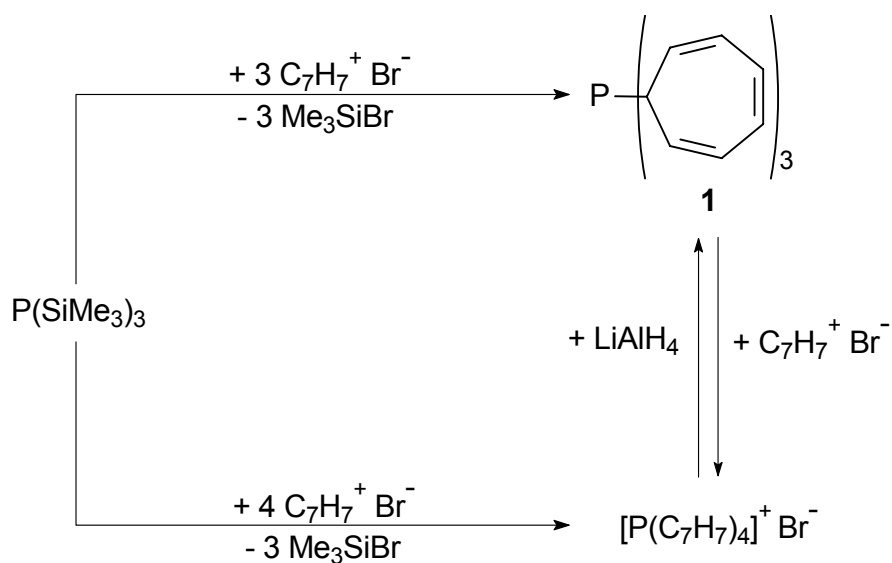
Schema 13: Platina-2,4-cyclopentadien ($R = \text{Me, Et, } i\text{Pr}$; $R'' = \text{Et, Ph}$)

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.1. Cycloheptatrienylphosphane

2.1.1. Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan (1)

Bei der Herstellung des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans (1) wird Tris(trimethylsilyl)phosphan $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ⁷⁰ mit Tropyliumbromid $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{Br}^-$ ⁷¹ umgesetzt, wobei in geringen Mengen das Phosphonium-Salz $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_4\text{Br}$ als Nebenprodukt anfällt, welches anschließend wieder mit LiAlH_4 ⁷² zum gewünschten Phosphan reduziert werden kann¹⁶ (Schema 14).

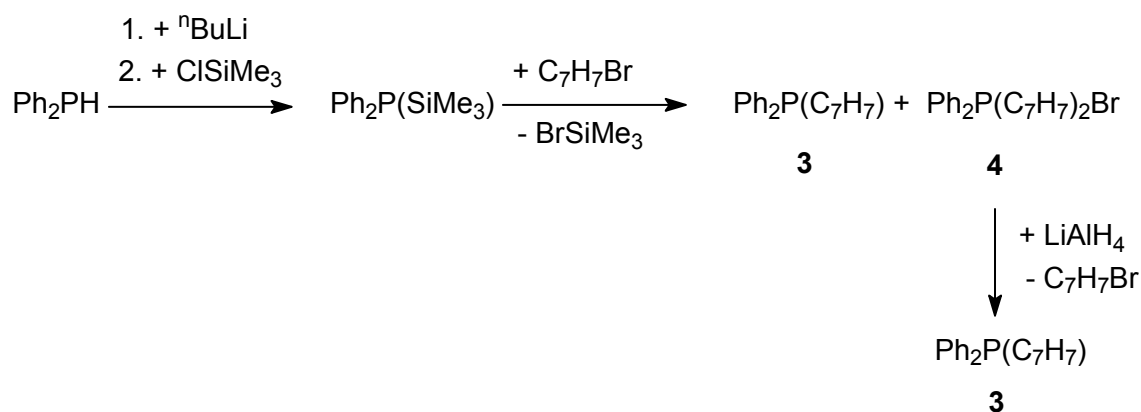


Schema 14: Darstellung von $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (1)

Das Produkt 1 konnte vollständig NMR-spektroskopisch und zusätzlich röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Dabei ergab sich, dass im Festkörper zwei Sorten von C_7 -Ringen unterschieden werden können. Die drei Cycloheptatrienyl-Substituenten, die in der Wannenkonformation vorliegen, binden das Phosphor-Atom einmal in der axialen und zweimal in der äquatorialen Ebene.

2.1.2. 1-Cyclohepta-2,4,6-trienyl(diphenyl)phosphan (**3**)

Da die dynamischen Prozesse des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans (**1**) in Metall-Komplexen bereits untersucht worden waren, wird nach Cycloheptatrienylphosphanen gesucht, die fester am Metall gebunden sind. Dadurch sind scharfe und keine gemittelten Signale in den NMR-Spektren zu erwarten. Das 1-Cyclohepta-2,4,6-trienyl(diphenyl)phosphan $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (**3**), das schon von S. Eibl²² beschrieben wurde, ließ sich über den von ihm vorgeschlagenen Weg nur schwerlich reproduzieren. Deshalb wurde folgender Syntheseweg beschrieben (Schema 15).



Schema 15: Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (**3**)

Diphenylphosphan Ph_2PH wird mit $^n\text{BuLi}$ in Hexan bei -78°C deprotoniert. Der gelbe Niederschlag wird in THF mit Trimethylchlorsilan erneut bei tiefen Temperaturen umgesetzt, wobei sich Trimethylsilyl(diphenyl)phosphan, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)$ ⁷³, bildet. Dieses wird mit $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ in Methylenchlorid versetzt, um den Silyl-Rest durch die Cycloheptatrienyl-Gruppe zu substituieren. Als Nebenprodukt entsteht das Phosphonium-Salz $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Br}$ (**4**), welches durch LiAlH_4 zum Phosphan reduziert werden kann. Durch Extraktion mit Diethylether und weiterer Umkristallisation aus Hexan kann das gewünschte Produkt **3** isoliert werden. Die vollständigen ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten der isolierten Verbindungen **3** und **4** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Dabei wird der C₇-Ring für alle Cycloheptatrienylphosphane folgendermaßen nummeriert:

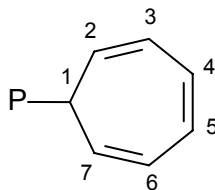


Tabelle 1

NMR-spektroskopische Charakterisierung von Ph₂P(C₇H₇) (**3**) und Ph₂P(C₇H₇)₂Br (**4**)

| Verbindung | 3^a | 4^a |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------|
| ¹H-NMR^b | | |
| H ¹ | 2.95 dt (7.0) [5.8] | 4.90 dt (7.7) [13.8] |
| H ^{2,7} | 5.24 m | 5.32 m |
| H ^{3,6} | 6.21 m | 5.92 m |
| H ^{4,5} | 6.64 m | 6.26 m |
| Ph | 7.28–7.33 m | 7.53–7.60 m |
| | 7.37–7.45 m | 7.70–7.89 m |
| ¹³C-NMR^b | | |
| C ¹ | 38.5 d [7.8] | 32.2 d [52.4] |
| C ^{2,7} | 122.5 d [16.1] | 112.4 d [2.8] |
| C ^{3,6} | 126.9 d [10.2] | 130.0 d [11.4] |
| C ^{4,5} | 131.4 d [1.3] | 130.6 s |
| Ph ⁱ | 137.6 d [14.6] | 115.0 d [75.9] |
| Ph ^o | 128.3 d [6.8] | 131.6 d [10.6] |
| Ph ^m | 133.3 d [18.4] | 130.3 d [11.4] |
| Ph ^p | 128.7 s | 135.3 d [3.2] |
| ³¹P-NMR^b | -12.5 s | 20.9 s |

^a Messung in CDCl₃ bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten (³J(¹H,¹H)) und [ⁿJ(³¹P,X)] in Hz

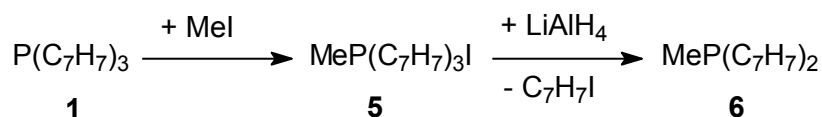
Die Synthese von **3** konnte mithilfe von ³¹P{¹H}-NMR-Messungen verfolgt und auf ihre Vollständigkeit überprüft werden. Das Diphenylphosphan mit einer chemischen Verschiebung von -39.0 ppm verschwindet vollständig. Um sicherzustellen, dass es sich bei diesem Signal um das des Ausgangsprodukts handelt, wurde ein ³¹P-NMR-Spektrum mit ¹H-Kopplung aufgenommen. Man kann das erwartete komplizierte Spinsystem mit einer ¹J(³¹P,¹H)-Kopplungskonstante von 218 Hz erkennen. Bei δ = -55.1 wird das Signal von Ph₂P(SiMe₃) beobachtet. Das Phosphonium-Salz **4**, mit δ(³¹P) = 20.9 ppm, wird so lange reduziert, bis

schließlich nur noch das ^{31}P -NMR-Signal des $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (**3**) bei -12.5 ppm übrig bleibt.

Die Resonanzen des Cycloheptatrienyl-Rings von **3** sind im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum denen des Phosphans **1** und die der Phenyl-Reste denen des Triphenylphosphans ähnlich. Allerdings unterscheiden sich die $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten voneinander. Sie beträgt bei **3** immerhin 5.8 Hz und bei **1** nur 2.2 Hz. Diese $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante ist bei **4** (13.8 Hz) doppelt so groß wie bei **3**. Auch in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gibt es einen Unterschied in den $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten. Sie ist beim C(1)-Atom des Cycloheptatrienyl-Restes sowie bei den Phenyl-*ipso*-Kohlenstoff-Atomen in den Phosphanen **1** (16.4 Hz), **3** (7.8 Hz, 14.6 Hz) und Triphenylphosphan (10.4 Hz) erwartungsgemäß viel kleiner als beim Phosphonium-Salz **4** (52.4 Hz, 75.9 Hz).

2.1.3. Di(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)methylphosphan (**6**)

Die vollständig verlaufende, reduktive Eliminierung eines C_7H_7 -Ringes aus den Cycloheptatrienylphosphonium-Salzen war Anlass zur Synthese neuer derartiger Phosphane. So konnte aus Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan (**1**) in THF-Lösung mit einer äquimolaren Menge Methyljodid das Salz $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_3^+\text{I}^-$ (**5**) dargestellt werden. Durch die anschließende Reduktion mit LiAlH_4 zum $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (**6**) wurde Di(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)methylphosphan (**6**) erhalten (Schema 16).



Schema 16: Darstellung von $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (**6**)

In Tabelle 2 sind alle Daten der NMR-spektroskopischen Untersuchung von **5** und **6** zusammengefasst.

Tabelle 2

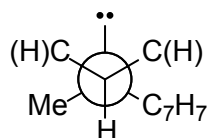
NMR-spektroskopische Charakterisierung von $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{I}$ (**5**) und $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (**6**)

| Verbindung | 5^a | 6^a |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------|
| ¹H-NMR^b | | |
| H ¹ | 4.43 dt (8.1) [15.2] | 2.29 dt (7.3) [4.1] |
| H ² | } | 5.18 m |
| H ⁷ | | 5.28 m |
| H ^{3,6} | 6.36 m | 6.17 m |
| H ^{4,5} | 6.44 m | 6.49 m |
| Me | 1.60 d [13.2] | 1.03 d [3.2] |
| ¹³C-NMR^b | | |
| C ¹ | 33.4 d [44.3] | 39.1 d [12.1] |
| C ² | } | 121.6 d [9.3] |
| C ⁷ | | 123.5 d [14.4] |
| C ³ | } | 127.1 d [7.0] |
| C ⁶ | | 126.7 d [9.3] |
| C ^{4,5} | 131.6 s | 131.4 d [0.6] |
| | | 131.3 d [1.7] |
| Me | 6.6 d [36.5] | 8.3 d [18.9] |
| ³¹P-NMR^b | 45.3 s | -27.4 s |

^a Messung in CDCl_3 bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$) und [$^nJ(^{31}\text{P}, \text{X})$] in Hz

Die beiden Verbindungen **5** und **6** unterscheiden sich in ihrer ^{31}P -chemischen Verschiebung beträchtlich. Das Signal des Phosphonium-Salzes **5** erscheint im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 45.3 ppm und die Resonanz von **6** liegt bei $\delta = -27.4$. Im ^1H -NMR-Spektrum von **6** liegt das Signal der Methyl-Gruppe bei 1.03 ppm mit einem $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ -Wert von 3.2 Hz. Für die Methyl-Gruppe des Phosphonium-Salzes **5** hingegen tritt im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett bei 1.60 ppm mit einer viermal größeren Kopplungskonstante $|^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})| = 13.2$ Hz auf. Das Dublett des H(1)-Kernes des Cycloheptatrienyl-Ringes von **6** ($\delta = 2.29$) liegt im Vergleich zu **5** (4.43 ppm) bei höherem Feld. Die Protonen H(2) und H(7) von **6** sind durch die Prochiralität des C(1)-Atoms diastereotop (Schema 17) und zeigen daher unterschiedliche Resonanzen (5.18 und 5.28 ppm). Die anderen Protonen im Ring sind zwar auch diastereotop, aber der Effekt im NMR-Spektrum ist kleiner, so dass sich manche Signale überlagern.



Schema 17: Newman-Projektion von $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (**6**) (Sicht von C(1) auf P)

Um dies zu untermauern, wurde in einem NOE-Experiment (Abb. 1) gezeigt, dass einer der $^1\text{H}(2,7)$ -Kerne im Mittel näher an der P-Me-Gruppe steht als der andere.

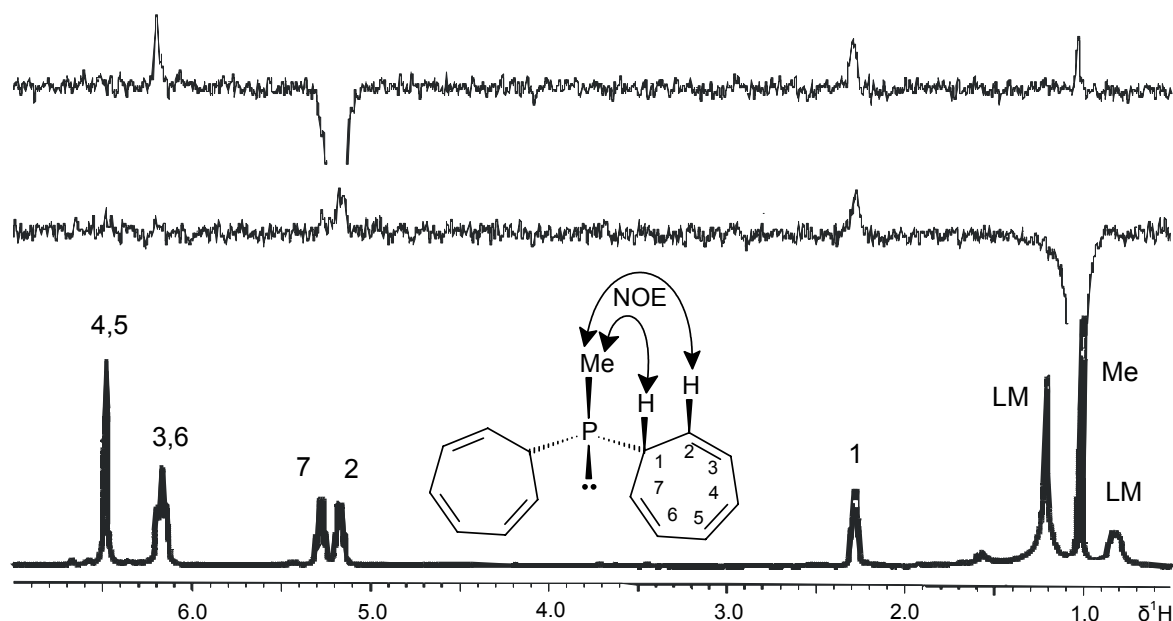


Abb. 1: ^1H -NMR- und NOE-Spektren von $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (**6**)

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** werden sieben unterschiedliche Signale für die sieben ^{13}C -Kerne beobachtet. Durch eine C,H-Korrelationsmessung (Abb. 2) konnte bestimmt werden, welche C-Atome zu den jeweiligen Protonen gehören. Es lässt sich dabei feststellen, dass die Kerne C(7) und C(6) größere $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten (14.4 und 9.3 Hz) aufweisen als C(2) und C(3) (9.3 bzw. 7.0 Hz). Das $^{13}\text{C}(1)$ -Signal erscheint bei hohem Feld (39.1 ppm) mit $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12.1$ Hz. Die Methyl-Gruppe weist ein Dublett mit einer $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante von 18.9 Hz und einer chemischen Verschiebung von 8.3 ppm auf. Bei **5** ähnelt das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum den anderen Phosphonium-Salzen mit Cycloheptatrienyl-Gruppen. Es zeigt für die Methyl-Gruppe ein Dublett

bei $\delta = 6.6$ mit einer doppelt so großen $|^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})|$ -Kopplungskonstante wie bei **6**. Die Resonanzen der Siebenringe liegen bei 22.4 ppm und im Bereich von 113–132 ppm.

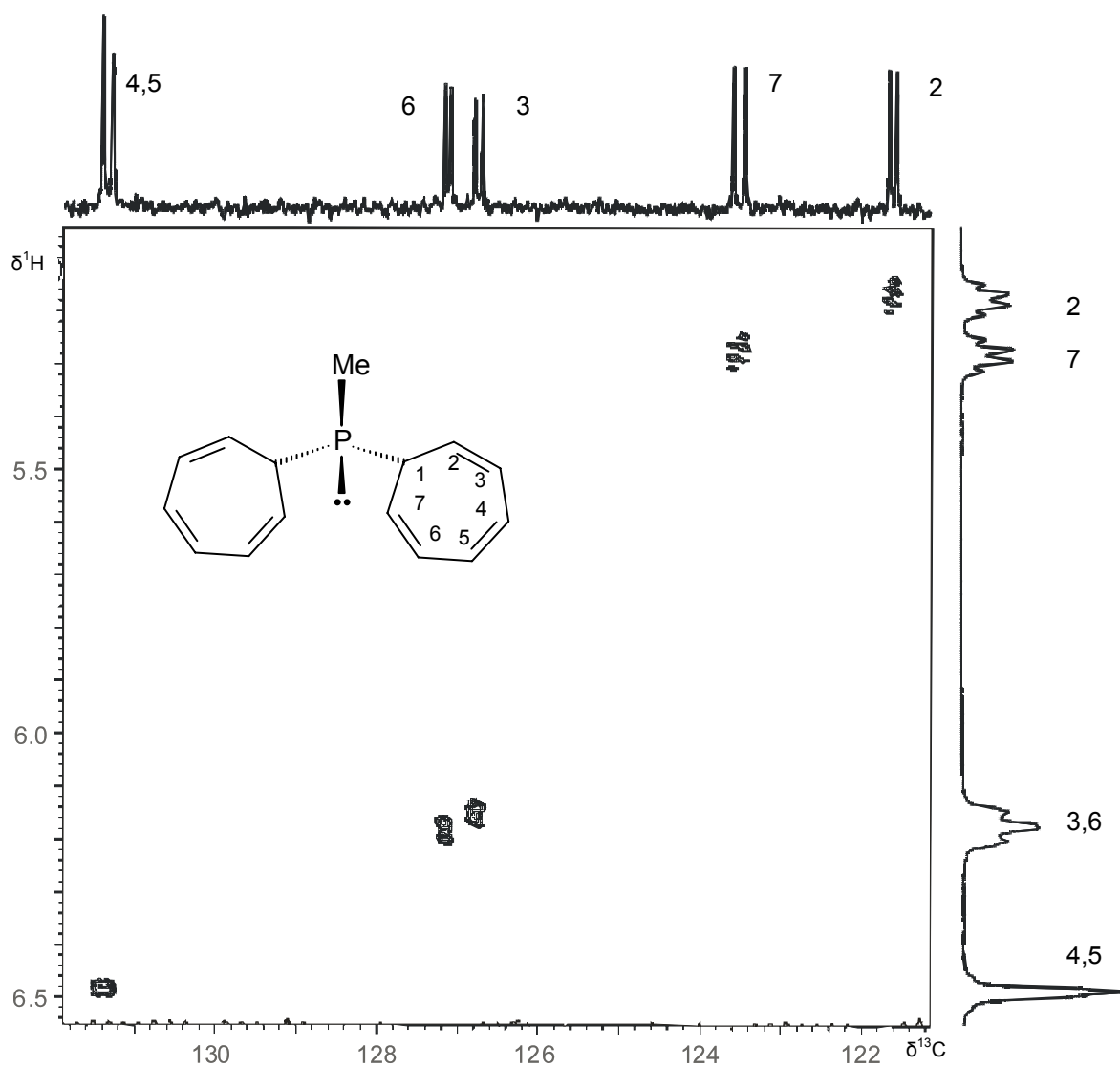
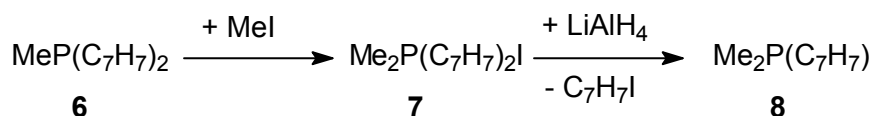


Abb. 2: gHSQC-Spektrum von $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (**6**)

2.1.4. 1-Cyclohepta-2,4,6-trienyl(dimethyl)phosphan (**8**)

Ein weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse konnte durch eine erneute Umsetzung von **6**, wie schon in Abschnitt 2.1.3. beschrieben, mit einer äquimolaren Menge Methyljodid und anschließender reduktiver Eliminierung erhalten werden. Das neue Phosphan, $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (**8**), lässt sich mit Diethylether extrahieren und so isolieren (Schema 18).



Schema 18: Darstellung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (**8**)

Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

NMR-spektroskopische Charakterisierung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{I}$ (**7**) und $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (**8**)

| Verbindung | 7^a | 8^a |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------|
| ¹H-NMR^b | | |
| H ¹ | 4.52 dt (8.4) [16.7] | 2.01 dt (7.1) [5.8] |
| H ^{2,7} | 5.44 m | 5.22 m |
| H ^{3,6} | 6.42 m | 6.17 m |
| H ^{4,5} | 6.46 m | 6.48 m |
| Me | 1.94 d [13.4] | 1.00 d [2.2] |
| ¹³C-NMR^b | | |
| C ¹ | 34.9 d [49.4] | 42.3 d [7.0] |
| C ^{2,7} | 115.3 d [4.2] | 123.3 d [12.9] |
| C ^{3,6} | 131.8 d [9.5] | 126.9 d [8.9] |
| C ^{4,5} | 132.0 s | 131.3 d [0.6] |
| Me | 6.3 d [35.8] | 12.4 d [14.4] |
| ³¹P-NMR^b | 40.5 s | -43.7 s |

^a Messung in CDCl_3 bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$) und [$^nJ(^{31}\text{P}, \text{X})$] in Hz

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint das Signal für **7** als Singulett bei $\delta = 40.5$ und das für **8** bei -43.7 ppm. Die ^1H -NMR- und die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Siebenringe sind erwartungsgemäß denen der Verbindungen **3** und **4** sehr ähnlich. Die Resonanz der Methyl-Gruppen ist bei den Verbindungen **7** und **8** jeweils von doppelter Intensität im Vergleich zu den einfach Methyl-substituierten Derivaten **5** und **6**.

2.1.5. DFT-Berechnung der Geometrie von Cycloheptatrienylphosphan

Die Dichtefunktional-Rechnung für das $\text{H}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ -Molekül wurde mit Gaussian 03 durchgeführt und mit B3LYP/6-311+G(d,p) optimiert. Der Siebenring wurde mit axialer und äquatorialer Substitution berechnet (Abb. 3). Die Differenz der beiden Konformationen beträgt weniger als 1 kJ/mol. Dabei war die axiale Substitution des Siebenringes geringfügig stabiler als die äquatoriale. Das Phosphan kann demnach als guter Chelat-Ligand betrachtet werden, da die Energiebarriere der Umwandlung sehr klein ist; nur wenn der Siebenring in der axialen Stellung vorliegt, kann das Phosphan zweizählig an das Metall koordinieren.

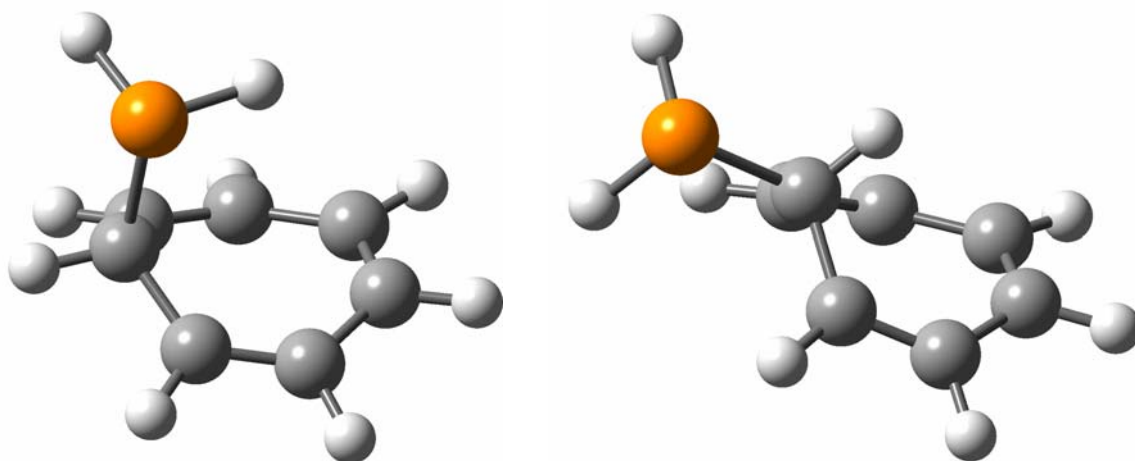
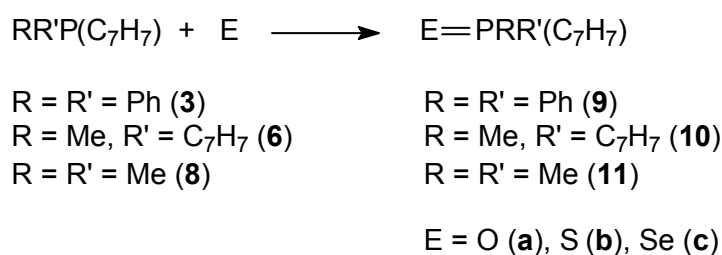


Abb. 3: Modell von $\text{H}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ mit C_7H_7 in axialer und in äquatorialer Stellung

2.2. Chalkogenide der Phosphane

Addition eines Chalkogen-Atoms ($E = O, S, Se$) an das Phosphor-Atom der Cycloheptatrienylphosphane **3**, **6** und **8** führt zu den Chalkogeniden der Phosphane $E=PRR'(C_7H_7)$ ($R = R' = Ph$ (**9**); $R = Me, R' = C_7H_7$ (**10**) und $R = R' = Me$ (**11**) mit jeweils $E = O$ (**a**), S (**b**), Se (**c**)) (Schema 19).

Während sich die Addition von **3**, **6** und **8** zu den Oxiden **9a**, **10a** und **11a** durch langsame Oxidation an Luft vollzieht, werden für die Bildung von **9–11b** und **9–11c** jeweils elementarer Schwefel und elementares Selen zur Reaktion verwendet. Diese Oxidation verläuft wesentlich schneller. Alle Produkte werden als hellgelbe Pulver quantitativ in reiner Form erhalten.



Schema 19: Darstellung der Chalkogenide der Phosphane **9–11**, jeweils **a–c**

Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der Chalkogen-Addukte zu tiefem Feld verschoben, und die $^1J(^{31}P, ^{13}C)$ -Kopplungskonstanten nehmen in der Reihe der Phosphane $E=PRR'(C_7H_7)$ ($E = O$ (**a**), S (**b**), Se (**c**)) wie bei den Chalkogeniden des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans ab¹⁷.

Bei den Verbindung **9–11c** wurden außerdem $^{77}Se\{^1H\}$ -NMR-Spektren in $CDCl_3$ -Lösung aufgenommen. Die ^{77}Se -Dubletts sind um ca. 100 ppm zu tieferem Feld verschoben als bei der Vergleichsverbindung $Se=P(C_7H_7)_3$ in C_6D_6 , aber die $^1J(^{77}Se, ^{31}P)$ -Kopplungskonstanten sind ähnlich groß (750 Hz). Die $^1J(^{77}Se, ^{31}P)$ -Werte nehmen in der Reihenfolge von **9c–11c** ab (739.5 Hz, 712.7 Hz und 698.1 Hz).

Abbildung 4 zeigt das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **9c** mit seinen ^{77}Se -Satelliten (★) sowie das Dublett im $^{77}Se\{^1H\}$ -NMR-Spektrum.

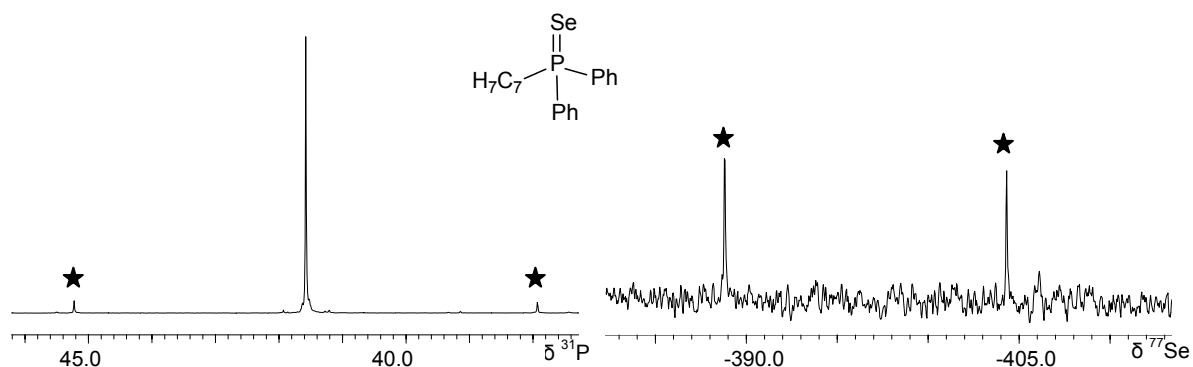


Abb. 4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit ^{77}Se -Satelliten (★) und $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Se}=\text{PPh}_2(\text{C}_7\text{H}_7)$ (**9c**)

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **9–11c** ähneln denen der Ausgangsverbindungen. Die Protonen und Kohlenstoffatome der Cycloheptatrienyl-Ringe von **10a–c** sind wie in deren Edukt **6** diastereotop. Abbildung 5 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **10c**.

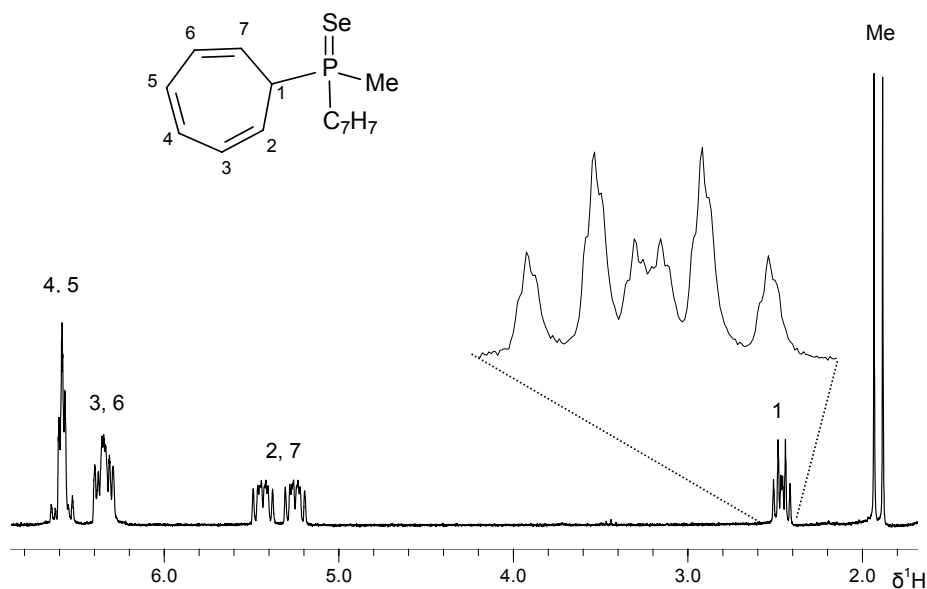


Abb. 5: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Se}=\text{PMe}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (**10c**)

Die Daten der NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den Chalkogeniden der Phosphane sind in Tabelle 4 für **9a–c**, in Tabelle 5 für **10a–c** und in Tabelle 6 für **11a–c** angegeben.

Bei den ^1H -NMR-Spektren von **9a–c** fällt auf, dass die $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ -Werte in der Reihenfolge **9a** bis **9c** zunehmen, ebenso wie die $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten.

Tabelle 4

 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Chalkogenide $\text{E}=\text{PPh}_2(\text{C}_7\text{H}_7)$ **9a–c**

| | 9a (E = O)^a | 9b (E = S)^a | 9c (E = Se)^{a,c} |
|---|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| ^1H-NMR^b | | | |
| H^1 | 2.36 dt (5.4) [5.5] | 2.68 dt (6.0) [7.3] | 2.76 dt (5.8) [8.5] |
| $\text{H}^{2,7}$ | 5.32 m | 5.42 m | 5.37 m |
| $\text{H}^{3,6}$ | 6.18 m | 6.30 m | 6.30 m |
| $\text{H}^{4,5}$ | 6.64 m | 6.68 m | 6.66 m |
| Ph | 7.31–7.49 m | 7.36–7.48 m | 7.34–7.46 m |
| | 7.65–7.73 m | 7.75–7.84 m | 7.75–7.84 m |
| ^{13}C-NMR^b | | | |
| C^1 | 38.4 d [81.4] | 39.5 d [66.2] | 38.9 d [59.3] |
| $\text{C}^{2,7}$ | 114.1 d [2.3] | 115.6 s | 116.3 s |
| $\text{C}^{3,6}$ | 127.6 d [14.2] | 127.1 d [15.5] | 126.9 d [15.9] |
| $\text{C}^{4,5}$ | 130.9 s | 130.9 s | 131.0 s |
| Ph^i | 129.7 d [96.0] | 131.8 d [81.2] | 130.5 d [73.0] |
| Ph^o | 131.2 d [9.3] | 131.5 d [9.7] | 132.0 d [10.0] |
| Ph^m | 128.7 d [11.7] | 128.7 d [12.1] | 128.7 d [12.1] |
| Ph^p | 132.1 d [3.0] | 131.7 d [3.0] | 131.7 d [3.0] |
| ^{31}P-NMR^b | 34.4 s | 47.4 s | 42.6 s [739.5] |

^a Messung in CDCl_3 bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$), [$^nJ(^{31}\text{P}, \text{X})$] und [$^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$] in Hz

^c ^{77}Se -NMR: -396.3 ppm, $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P}) = 739.5$ Hz

Bei **10a–c** nehmen die $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Werte von **a** bis **c** ab, aber die $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten nehmen in dieser Reihenfolge zu. Wie schon beim Phosphan **6** sind auch hier die Signale der einzelnen Kohlenstoff-Atome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Allerdings gibt es Unterschiede bezüglich der $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten. Im Gegensatz zu **6** sind bei **10a–c** die $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ - kleiner als die $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Werte (**6**: 14.4/9.3 Hz (2J) \leftrightarrow 9.3/7.0 Hz (3J); **10a–c**: ca. 2 Hz (2J) \leftrightarrow ca. 13 Hz (3J)). Der gleiche Trend wird beim Phosphonium-

Salz **5** gefunden ($4.2 \text{ Hz } (^2J) \leftrightarrow \text{ca. } 8.5 \text{ Hz } (^3J)$), das eher mit den Chalkogeniden vergleichbar ist. Die $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante ist wie erwartet größer als beim Phosphan und nur wenig größer als bei **5** ($74.0/58.9/51.7 \text{ Hz } (10\text{a-c}) \leftrightarrow 12.1 \text{ Hz } (6) \leftrightarrow 44.3 \text{ Hz } (5)$).

Tabelle 5

NMR-spektroskopische Charakterisierung der Chalkogenide $\text{E}=\text{PMe}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ **10a-c**

| | 10a (E = O)^a | 10b (E = S)^a | 10c (E = Se)^{a,c} |
|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| ¹H-NMR^b | | | |
| H ¹ | 2.20 dt (6.7) [10.2] | 2.33 dt (6.5) [10.1] | 2.46 dt (6.3) [10.5] |
| H ^{2,7} | 5.22 m | 5.27 m | 5.25 m |
| | 5.40 m | 5.46 m | 5.44 m |
| H ^{3,6} | 6.32 m | 6.34 m | 6.34 m |
| H ^{4,5} | 6.58 m | 6.59 m | 6.58 m |
| Me | 1.58 d [12.1] | 1.75 d [12.4] | 1.91 d [12.5] |
| ¹³C-NMR^b | | | |
| C ¹ | 38.8 d [74.0] | 40.3 d [58.9] | 39.5 d [51.7] |
| C ^{2,7} | 114.0 d [1.9] | 114.9 d [1.5] | 115.5 d [1.5] |
| | 114.4 d [3.4] | 115.6 d [1.5] | 116.5 s |
| C ^{3,6} | 128.4 d [12.1] | 127.9 d [13.4] | 127.8 d [13.8] |
| | 128.5 d [12.7] | 128.1 d [13.1] | 128.0 d [13.1] |
| C ^{4,5} | 130.7 s, 131.2 s | 130.6 s, 131.3 s | 130.7 s, 131.4 s |
| Me | 11.2 d [65.7] | 15.5 d [51.7] | 15.6 d [44.7] |
| ³¹P-NMR^b | 49.9 s | 54.1 s | 44.0 s [712.7] |

^a Messung in CDCl₃ bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten ($^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$), [$^nJ(^{31}\text{P}, \text{X})$] und $|^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})|$ in Hz

^c ⁷⁷Se-NMR: -418.4 ppm, $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P}) = 712.7 \text{ Hz}$

Auch die Methyl-Gruppen von **11a-c** zeigen dieselbe Tendenz, im ¹H-NMR-Spektrum die Zunahme der $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten vom Sauerstoff zum Selen und im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum eine Abnahme der $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten. Diese sind auch hier wieder wesentlich größer als bei der Ausgangsverbindung **8**, die vom freien Elektronenpaar am Phosphor beeinflusst werden. Die Kopplungskonstanten ähneln eher denen des Salzes $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{I}$ (**7**), das auch kein freies Elektronenpaar mehr besitzt.

Tabelle 6

NMR-spektroskopische Charakterisierung der Chalkogenide $E=PMe_2(C_7H_7)$ **11a–c**

| | 11a (E = O)^a | 11b (E = S)^a | 11c (E = Se)^a |
|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| ¹H-NMR^b | | | |
| H ¹ | 2.08 dt (6.2) [11.1] | 2.17 dt (6.5) [10.1] | 2.30 dt (7.3) [10.9] |
| H ^{2,7} | 5.42 m | 5.40 m | 5.42 m |
| H ^{3,6} | 6.36 m | 6.37 m | 6.39 m |
| H ^{4,5} | 6.45 m | 6.62 m | 6.61 m |
| Me | 1.55 d [12.6] | 1.75 d [12.7] | 1.92 d [12.8] |
| ¹³C-NMR^b | | | |
| C ¹ | 38.9 d [74.2] | 43.2 d [60.4] | 42.6 d [53.7] |
| C ^{2,7} | 113.9 d [1.9] | 117.3 d [1.1] | 117.9 s |
| C ^{3,6} | 128.4 d [12.5] | 128.6 d [13.0] | 128.0 d [14.2] |
| C ^{4,5} | 131.2 s | 131.1 s | 131.2 s |
| Me | 11.2 d [65.3] | 18.9 d [54.3] | 19.0 d [47.7] |
| ³¹P-NMR^b | 40.6 s | 43.1 s | 27.4 s [698.1] |

^a Messung in CDCl₃ bei 25 °C

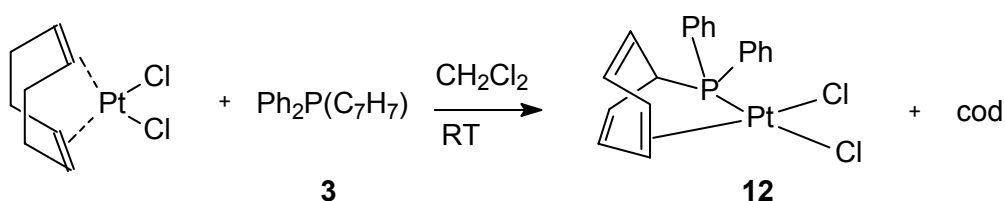
^b Kopplungskonstanten (³J(¹H,¹H)), [ⁿJ(³¹P,X)] und |¹J(⁷⁷Se,³¹P)| in Hz

2.3. Platin(II)-Komplexe mit Cycloheptatrienylphosphanen

In diesem Kapitel wird die Koordinationschemie der Phosphane **3**, **6** und **8** am Platin(II) untersucht. Durch die Anbindung ihres Phosphor-Atoms und der mittleren Doppelbindung eines Cycloheptatrienyl-Substituenten ist es diesen Phosphanen möglich, als zweizählige Liganden zu fungieren. Der Hauptaspekt der Untersuchungen lag darin, Cycloheptatrienylphosphan-Komplexe zu entwickeln, die so fest am Zentralmetall gebunden sind, dass dynamische Prozesse nur langsam ablaufen.

2.3.1. Platin(II)-Komplexe mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (**3**)

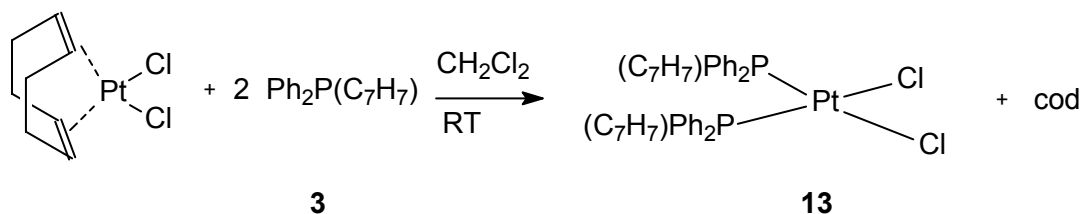
Der potenziell zweizählige Ligand $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (**3**) kann zum einen über das Phosphor-Atom und zum anderen über die mittlere Doppelbindung des C_7 -Ringes an das Platin(II)-Atom koordiniert werden. Dabei wird $(\text{cod})\text{PtCl}_2$, das schon die gewünschte *cis*-Konfiguration besitzt, in Methylenchlorid äquimolar mit **3** bei RT umgesetzt. Der Austausch des cod-Liganden erfolgt nach zweistündigem Rühren quantitativ (Schema 20). Der so erhaltene gelbe 16-Elektronen-Komplex **12** diene als Ausgangsprodukt für weitere Synthesen.



Schema 20: Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**12**)

Wird der Ligand **3** allerdings im Überschuss zu $(\text{cod})\text{PtCl}_2$ gegeben (Schema 21), lässt sich ein weiterer Platin(II)-Komplex **13** darstellen, bei dem zwei Phosphan-Liganden jeweils nur über das Phosphor-Atom an das Zentralmetall koordinieren. Um eine Aussage treffen zu können, ob die beiden Phosphane *trans*- oder *cis*-

ständig zueinander angeordnet sind, wird die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante bestimmt. Erfahrungsgemäß ist $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ bei *cis*- P_2PtL_2 viel größer als bei *trans*- P_2PtL_2 , wobei aber die Größe der Kopplungskonstanten auch vom Liganden L abhängt.



Schema 21: Darstellung von *cis*- $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)]_2\text{PtCl}_2$ (**13**)

Die beiden Verbindungen **12** und **13** konnten vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die Daten sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **12** liegt bei 97.3 ppm und somit im gleichen Bereich wie das des entsprechenden $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ -Komplexes, $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**2**) ($\delta = 105.3$). Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass das Phosphan sowohl über das Phosphor-Atom als auch über die mittlere Doppelbindung des Siebenringes an das Zentralmetall Pt(II) koordiniert ist. Der $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Wert beträgt 4137.4 Hz und liegt damit im erwarteten Bereich für Chloro-Komplexe. Er ist deutlich größer als bei **2** (3932.8 Hz), was eine „festere“ Anbindung dieses Liganden im Vergleich zum dynamischen System des $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**) vermuten lässt. Der Unterschied der beiden Kopplungskonstanten könnte auch dadurch zustande kommen, dass bei **12** zwei Phenyl-Gruppen an Stelle der zwei C_7 -Ringe am Phosphor vorhanden sind, die die Elektronendichte am Phosphor verändern. Der Unterschied der $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten zwischen *cis*- $[\text{Ph}_2\text{PCy}]_2\text{PtCl}_2$ ⁷⁴ (3696 Hz) und *cis*- $[\text{PCy}_3]_2\text{PtCl}_2$ ⁷⁵ (3595 Hz) beträgt aber nur 100 Hz und ist somit kleiner als zwischen den anderen beiden Verbindungen. Somit spricht nicht nur die höhere Elektronendichte für die größere Kopplungskonstante, sondern auch die „festere“ Anbindung des Phosphans **3** am Platin.

Verbindung **12** zeigt dagegen eine ^{31}P -chemische Verschiebung von 14.0 ppm, was eindeutig auf eine Struktur hindeutet, in der das Phosphan nur über das Phosphor-Atom am Platin koordiniert ist. Dadurch bestätigt sich erneut die in der

Einleitung beschriebene empirische Regel, wonach die Koordination einer Doppelbindung der Siebenringe zu einer Tieffeldverschiebung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals um ca. 80–110 ppm führt. Die für **13** ermittelte $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante (3665.8 Hz) deutet auf eine *cis*-Konfiguration des Komplexes hin⁷⁶. Für die *trans*-ständigen Isomeren werden im Allgemeinen kleinere Kopplungen beobachtet, wie beispielsweise $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 2517$ Hz bei *trans*- $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)]_2\text{PtCl}_2$ ³⁸.

Tabelle 7

NMR-spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**12**) und *cis*- $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)]_2\text{PtCl}_2$ (**13**)

| Verbindung | 12^a | 13^b |
|---|----------------------------|----------------------------|
| ^1H-NMR^c | | |
| H ¹ | 4.73 dt (8.4) [13.6] | 2.23 m |
| H ^{2,7} | 5.83 m | 5.27 m |
| H ^{3,6} | 6.53 m | 6.13 m |
| H ^{4,5} | 5.95 m {18.6} | 6.44 m |
| Ph | 7.45–7.49 m 7.78–7.86 m | 7.35–7.38 m 7.44–7.48 m |
| ^{13}C-NMR^c | | |
| C ¹ | 38.3 d [31.4] | 38.4 dd [15.9] [40.7] |
| C ^{2,7} | 130.7 d [1.7] | 117.5 s |
| C ^{3,6} | 130.4 d [11.2] {36.7} | 125.8 d [12.8] |
| C ^{4,5} | 80.9 s {143.7} | 130.4 s |
| Ph ⁱ | 125.0 d [60.1] | 128.4 d [52.0] |
| Ph ^o | 133.8 d [9.4] | 134.0 d [9.3] |
| Ph ^m | 128.6 d [11.1] | 128.2 d [10.6] |
| Ph ^p | 132.3 d [2.9] | 131.3 s |
| ^{31}P-NMR^c | 97.3 s {4137.4} | 14.0 s {3665.8} |
| ^{195}Pt-NMR^c | 549.4 d [4137.4] | 134.2 t [3665.8] |

^a Messung in CD_2Cl_2 bei 25 °C

^b Messung in CDCl_3 bei 25 °C

^c Kopplungskonstanten ($^nJ(^1\text{H}, \text{X})$), [$^nJ(^{31}\text{P}, \text{X})$] und $\{^nJ(^{195}\text{Pt}, \text{X})\}$ in Hz

Das Dublett im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **12** liegt bei 549.4 ppm und damit erwartungsgemäß nahezu bei der gleichen Verschiebung wie **2** (500.3 ppm). Es bestätigt außerdem die $J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante. Für Komplex **13** lässt sich dagegen ein Triplett detektieren ($\delta = 134.2$), welches durch die Kopplung des

^{195}Pt -Atome mit zwei äquivalenten ^{31}P -Kernen zustande kommt und damit ein eindeutiger Beweis dafür ist, dass es sich dabei um einen Bis(phosphan)-Komplex handelt. Die chemische Verschiebung deutet zudem darauf hin, dass eine *cis*-Koordination vorliegt, denn beim *trans*- $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)]_2\text{PtCl}_2$ ³⁸ beträgt sie 674.0 ppm und liegt demnach um ca. 500 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Tatsache, dass sich *cis*- und *trans*-Isomere im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum um mehrere hundert ppm unterscheiden, ist bereits beschrieben und diskutiert worden⁷⁷.

In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren von **12** finden sich neben den Signalen für die beiden Phenyl-Substituenten jeweils vier scharfe Resonanzen für den Cycloheptatrienyl-Ring. Dies belegt zunächst die bei diesem Liganden erwartete „starre“ Anbindung, da bei einem evtl. vorliegenden dynamischen Prozess eine zumindest teilweise Signalverbreiterung zu erwarten wäre (vgl. $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$). Weiterhin ist für den koordinierten Fall in Verbindung **12**, im Vergleich mit **13**, die durch die Anbindung an das Zentralmetall bedingte Hochfeldverschiebung der Signale C/H(4,5) sowohl im ^1H -NMR-Spektrum (5.95 ppm (**12**) \leftrightarrow 6.44 ppm (**13**)) als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (80.9 ppm (**12**) \leftrightarrow 130.4 ppm (**13**)) zu beobachten. Diese Resonanzen weisen zudem ^{195}Pt -Satelliten auf ($^1J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}) = 18.6 \text{ Hz}$, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}) = 143.7 \text{ Hz}$), was ein zusätzlicher Nachweis der Koordination der Doppelbindung ist. Im Falle des Bis(phosphan)-Komplexes **13** ist das duplizierte Dublett für die Position C(1) ein wichtiger Strukturbeweis, da dieses durch die Kopplung zu den beiden magnetisch nicht äquivalenten ^{31}P -Kernen (AXX'-Spinsystem) entsteht.

Für **12** konnte die Molekülstruktur röntgenkristallographisch bestimmt werden; dies ist ein endgültiger Strukturbeweis, der die vorgeschlagene Chelat-Koordination des Phosphans bestätigt (Abbildung 6). Ein geeigneter Einkristall konnte aus einer gesättigten Chloroform-Lösung entnommen und untersucht werden. Die kristallographischen Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in den Tabellen 8 und 9.

Das Platin-Atom ist von vier Liganden quadratisch-planar umgeben. Die Winkel am Zentralmetall betragen dabei nahezu 90°. Zwei Koordinationsstellen nimmt das

Phosphan über das Phosphor-Atom und die mittlere Doppelbindung des Siebenringes ein, zwei werden durch Chloro-Liganden besetzt. Der Pt-P-Abstand beträgt 2.2135(17) Å, was mit den vorhandenen Daten der Literatur zusammenpasst; zum Beispiel beträgt der Pt-P-Abstand bei (dppe)PtCl₂⁷⁸ 2.208(6) Å. Der Abstand zwischen C(4) und C(5) beträgt 1.389(11) Å, was einer aufgeweiteten Doppelbindung entspricht. Dieser ist mit den koordinierenden Doppelbindungen in (cod)PtCl₂⁷⁹ (1.375(8) Å und 1.387(8) Å) vergleichbar. Die anderen beiden Doppelbindungen im Ring haben eine Länge von 1.344(12) Å (C(2)-C(3)) und 1.345(12) Å (C(6)-C(7)). Die Abstände der beiden C-Atome zum Pt-Atom betragen 2.186(6) Å (C(4)) und 2.194(7) Å (C(5)).

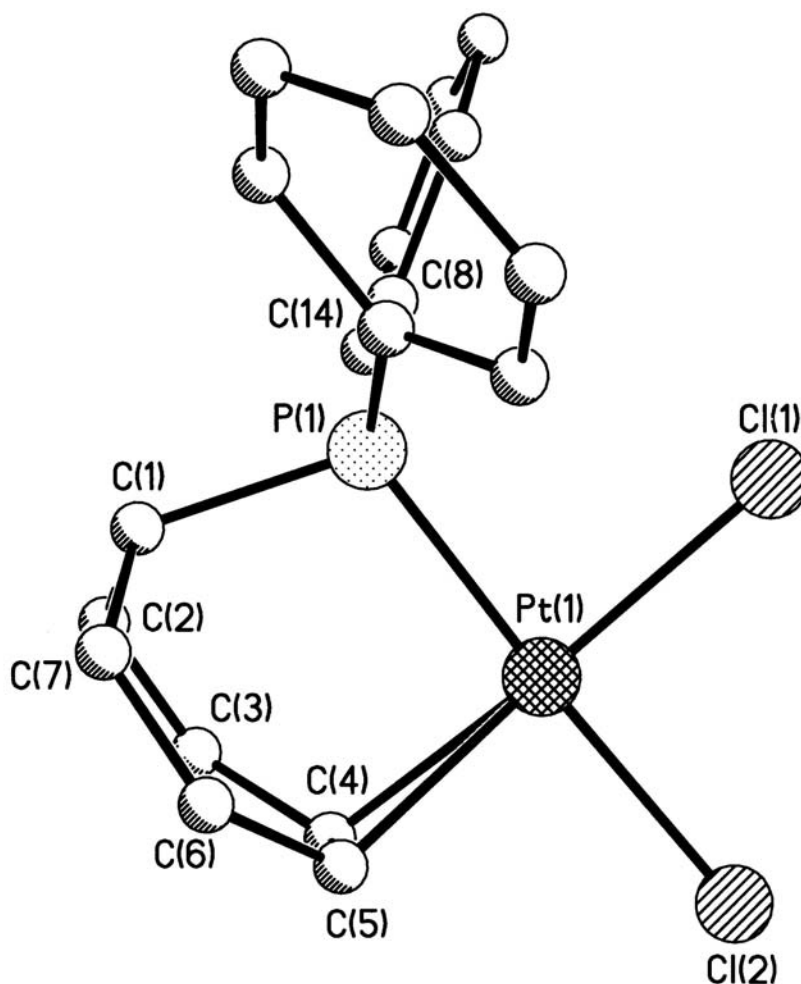


Abb. 6: Molekülstruktur von [Ph₂P(η²-C₇H₇)]PtCl₂ (**12**)

Tabelle 8

 Kristallographische Daten von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**12**)

| | | |
|---|---|---|
| Parameter | $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ | |
| Summenformel | $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{PPt}$ | |
| Molekülmasse | 542.29 | |
| Kristallform | hellgelbe Prismen | |
| Größe des Kristalls | 0.32 x 0.23 x 0.19 mm ³ | |
| Kristallsystem | orthorhombisch | |
| Raumgruppe | P212121 | |
| Gitterkonstanten | $a = 10.407(5) \text{ \AA}$ $b = 12.203(5) \text{ \AA}$ $c = 14.015(5) \text{ \AA}$ | $\alpha = 90.000(5)^\circ$ $\beta = 90.000(5)^\circ$ $\gamma = 90.000(5)^\circ$ |
| Volumen der Elementarzelle | 1779.9(13) Å ³ | |
| Anzahl der Formeleinheiten/Elementarzelle | Z = 4 | |
| Dichte | 2.024 mg/m ³ | |
| F(000) | 1032 | |
| Absorptionskoeffizient | 8.269 mm ⁻¹ | |
| Temperatur | 193(2) K | |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 24338 | |
| Unabhängige Reflexe | 3501 [R(int) = 0.0669] | |
| Absorptionskorrektur | numerisch | |
| min./max. Transmissionsfaktoren | 0.13/0.26 | |
| Zahl der verfeinerten Parameter | 208 | |
| R; wR | 0.0199; 0.0756 | |
| Restelektronendichte (max./min.) | 0.879 und -1.603 e.Å ⁻³ | |

Die Chloro-Liganden haben verschieden große Abstände zum Platin. Die Pt-Cl(2)-Bindungslänge *trans* zum Phosphor-Atom ist mit 2.3938(16) Å etwas größer als bei (dppe)PtCl₂⁷⁸ (2.355 Å und 2.342(6) Å). Der Chloro-Ligand Cl(1) *trans* zur olefinischen Doppelbindung ist vom Platin nur 2.3240(17) Å entfernt. Dieser Abstand ist aber gut mit den Pt-Cl-Bindungslängen bei (cod)PtCl₂⁷⁹ (2.315(1) Å und 2.309(1) Å) vergleichbar. Die Unterschiede dieser Pt-Cl-Bindungslängen bezüglich des *trans*-ständigen Liganden zeigen, dass der *trans*-Einfluss des Phosphors größer ist als der des Olefins. So schwächt das Phosphor-Atom die Bindung des zu ihm *trans*-ständigen Liganden. Die Chloro-Liganden schließen einen Winkel (Cl(1)-Pt-Cl(2)) von 91.28(6)° ein.

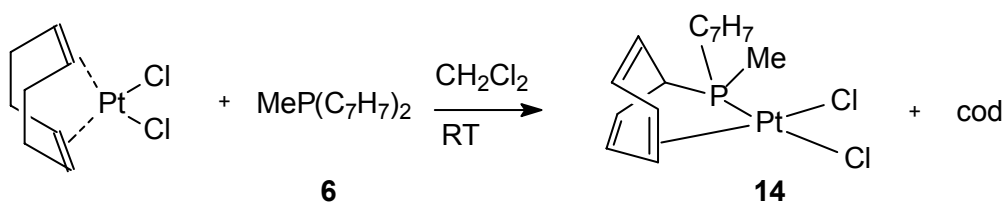
Tabelle 9

 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**12**)

| Bindungslänge [Å] | | Winkel [°] | |
|-------------------|------------|----------------|-----------|
| Pt-P | 2.2135(17) | Cl(1)-Pt-Cl(2) | 91.28(6) |
| Pt-Cl(1) | 2.3240(17) | Cl(1)-Pt-P | 86.21(7) |
| Pt-Cl(2) | 2.3938(16) | Cl(2)-Pt-P | 175.81(6) |
| Pt-C(4) | 2.186(6) | P-Pt-C(4) | 91.94(19) |
| Pt-C(5) | 2.194(7) | P-Pt-C(5) | 93.0(2) |
| P-C(1) | 1.845(8) | Cl(1)-Pt-C(4) | 158.0(2) |
| C(4)-C(5) | 1.389(11) | Cl(1)-Pt-C(5) | 165.0(2) |
| C(2)-C(3) | 1.344(12) | Cl(2)-Pt-C(4) | 91.64(19) |
| C(6)-C(7) | 1.345(12) | Cl(2)-Pt-C(5) | 88.5(2) |
| | | C(4)-Pt-C(5) | 37.0(3) |

2.3.2. Platin(II)-Komplexe mit $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (**6**)

Analog zu 2.3.1. lässt sich $[\text{Me}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**14**) durch die Umsetzung von **6** mit $(\text{cod})\text{PtCl}_2$ in Methylenchlorid darstellen (Schema 22). Das gelbe Produkt wird nach 2 h Reaktionszeit quantitativ erhalten.



Schema 22: Darstellung von $[\text{Me}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**14**)

Hier sind eine Methyl-Gruppe und zwei C_7 -Ringe am Phosphor-Atom gebunden, so dass die beiden Ringe wieder abwechselnd ans Platin(II)-Zentrum koordinieren können und somit ein dynamisches System vorliegen würde.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **14** liegt das Singulett mit seinen ^{195}Pt -Satelliten bei $\delta = 102.4$ mit einer $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von 3909.6 Hz. Die

chemische Verschiebung deutet darauf hin, dass das Phosphan zweizählig am Platin koordiniert. Der $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Wert ist kleiner als der von **12**, das heißt, dass das Phosphan vermutlich nicht so stark wie der Ligand $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (**3**) am Platin gebunden ist. Ein weiterer Grund für die kleinere Kopplungskonstante könnte auch sein, dass bei Ligand **6** eine Methyl-Gruppe am Phosphor-Atom gebunden ist, was die Elektronendichte am Phosphor verändert.

Im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **14** erscheint das Dublett mit der gleichen $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante bei 521.0 ppm in dem typischen Bereich der anderen Dichloroplatin(II)-Komplexe der Cycloheptatrienylphosphane.

Anhand der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Koordinationsverbindung **14** konnte die vorhandene Dynamik analysiert werden, denn es liegen bei Raumtemperatur jeweils nur vier gemittelte Signale für die beiden Siebenringe vor. Bei einem starren Molekül müssten eigentlich vierzehn Signale zu beobachten sein. Um sicherzugehen, dass es sich um gemittelte Resonanzen handelt, wurden Tieftemperaturmessungen (Abb. 7) durchgeführt. Dabei verbreitern sich die Signale mit abnehmender Temperatur, bis schließlich bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ das H(1)- und das H(4,5)-Signal sehr breit werden. Allerdings konnte der dynamische Prozess nicht so weit verlangsamt werden, dass vierzehn scharfe Resonanzen zu beobachten gewesen wären. Es wäre allerdings ein sehr interessantes System, da das Phosphor-Atom vier verschiedene Substituenten hätte und somit ein Chiralitätszentrum wäre. Die Daten der NMR-spektroskopischen Charakterisierung sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10

 NMR-spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Me}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**14**)

| 11 | ^1H-NMR^{a,b} | ^{13}C-NMR^{a,b} | ^{31}P-NMR^{a,b} | ^{195}Pt-NMR^{a,b} |
|-----------|--|---|---|---|
| 1 | 3.64 dt (7.9) [12.9] | 35.8 d [33.1] | 102.4 s | 521.0 d |
| 2,7 | 5.66 m | 128.7 s | {3909.6} | [3909.6] |
| 3,6 | 6.38 m | 123.7 d [9.9] {48.5} | | |
| 4,5 | 6.11 m {31.3} | 105.8 d [8.7] {74.6} | | |
| Me | 1.62 d (11.1) {23.2} | 6.3 d [36.9] | | |

^a Messung in CDCl_3 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$

^b Kopplungskonstanten ($^nJ(^1\text{H},\text{X})$), [$^nJ(^{31}\text{P},\text{X})$] und $\{^nJ(^{195}\text{Pt},\text{X})\}$ in Hz

In Abbildung 7 sind die ^1H -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen gezeigt.

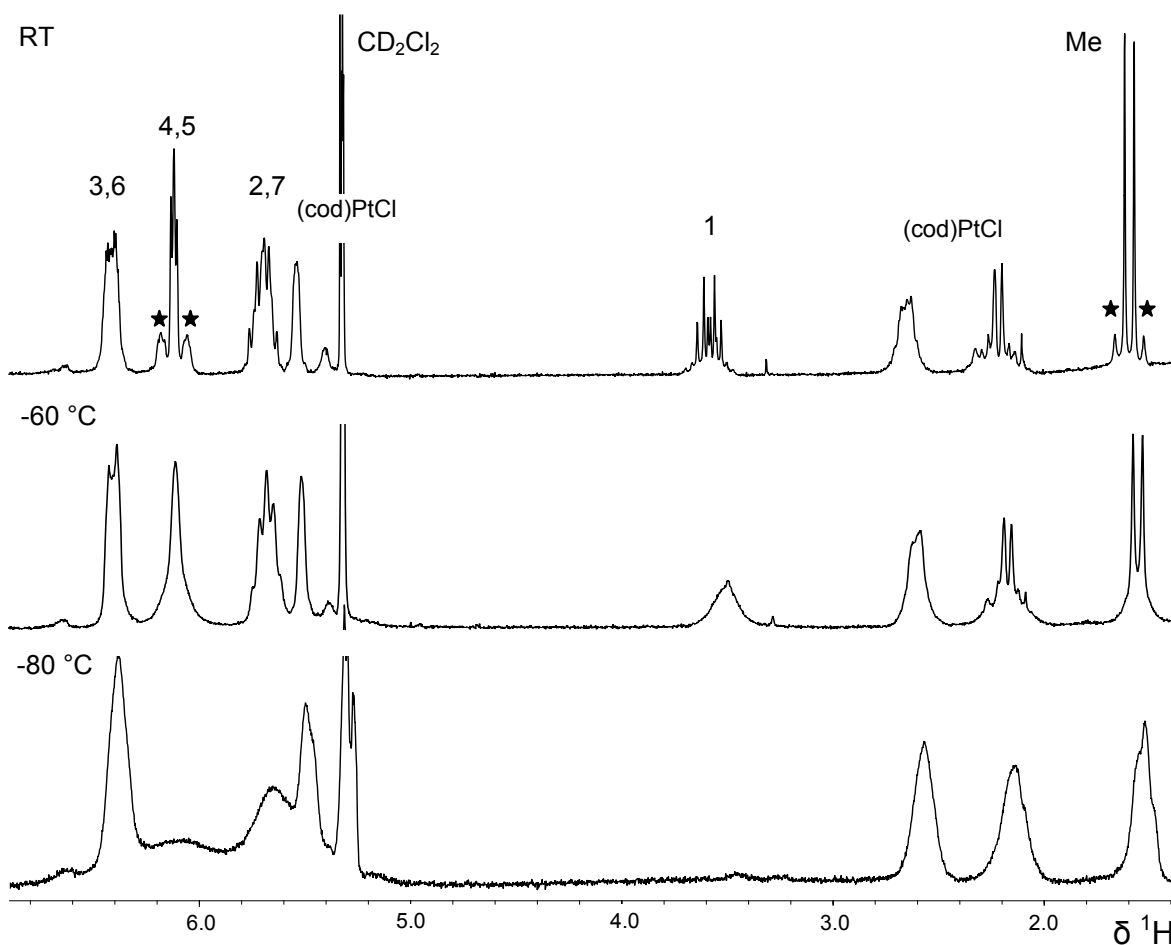
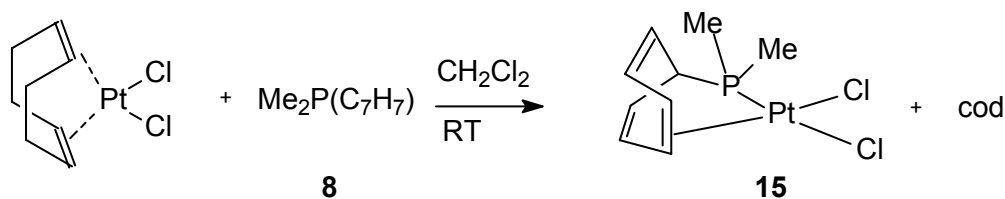


Abb. 7: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Me}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**14**) bei RT, -60 und -80°C

2.3.3. Platin(II)-Komplexe mit $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (**8**)

Bei der Reaktion von $(\text{cod})\text{PtCl}_2$ mit **8** in CH_2Cl_2 konnte wiederum ein gelber Komplex $[\text{Me}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**15**) erhalten werden, in dem das Phosphan „starr“ am Zentralmetall koordiniert ist (Schema 23).



Schema 23: Darstellung von $[\text{Me}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**15**)

Die NMR-Spektren von **15** zeigen scharfe Signale. Es gibt nur einen C_7H_7 -Ring im Phosphan-Liganden, der über eine Doppelbindung an das Platin koordinieren kann. In Tabelle 11 sind die NMR-spektroskopischen Daten angegeben.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint ein Signal bei 94.5 ppm mit ^{195}Pt -Satelliten ($^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 3916.7$ Hz). Das $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei 528.7 ppm mit der gleichen Kopplungskonstante. Im ^1H -NMR-Spektrum liegen die Signale für die beiden Methyl-Gruppen als Dublett bei 1.63 ppm vor, die vier Resonanzen der Protonen des η^2 -koordinierten Siebenringes sind mit den jeweiligen Signalen der anderen Cycloheptatrienylphosphan-Komplexe zu vergleichen. Die Signale des Siebenringes im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind denen von **11** analog, die Resonanz für die Methyl-Gruppen erscheint als Dublett bei 8.9 ppm mit $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 39.6$ Hz.

Tabelle 11

NMR-spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Me}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**15**)

| 11 | ^1H-NMR^{a,b} | ^{13}C-NMR^{a,b} | ^{31}P-NMR^{a,b} | ^{195}Pt-NMR^{a,b} |
|-----------|--|---|---|---|
| 1 | 4.00 dt (8.7) [13.0] | 36.4 d [33.5] | 94.5 s | 528.7 d |
| 2,7 | 5.83 m | 129.8 s | {3916.7} | [3916.7] |
| 3,6 | 6.50 m | 130.2 d [11.7] | | |
| 4,5 | 6.01 m {19.4} | 79.2 s {152.8} | | |
| Me | 1.63 d [11.7] {11.0} | 8.9 d [39.6] | | |

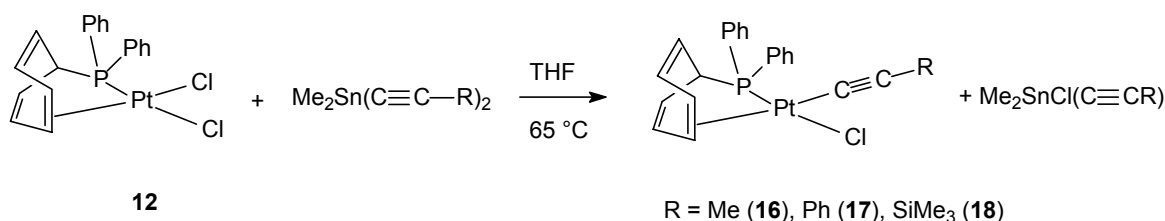
^a Messung in CD_2Cl_2 bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten ($^nJ(^1\text{H}, \text{X})$), [$^nJ(^{31}\text{P}, \text{X})$] und $\{^nJ(^{195}\text{Pt}, \text{X})\}$ in Hz

2.4. Alkinylierung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**12**)

2.4.1. Monoalkinylierung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**12**)

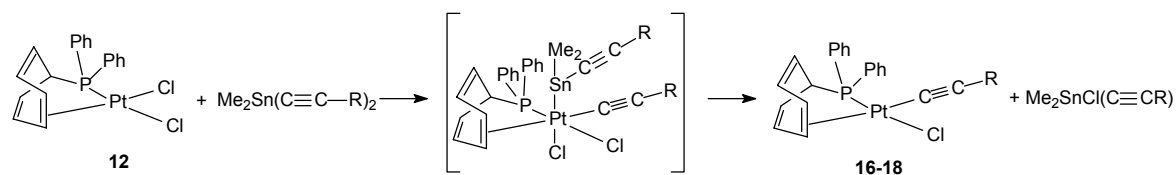
Wie bereits beschrieben, ist es bei den entsprechenden Pt(II)-Komplexen des $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ möglich, mit Di(alkin-1-yl)dimethylzinn-Verbindungen den Chloro-Liganden *cis* zum Phosphor-Atom selektiv zu substituieren⁴². Analog wird **12** mit dem entsprechenden Stannan $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$) in siedendem THF umgesetzt (Schema 24). Beim Ligand **3** findet auch eine selektive Umwandlung des Platin-Komplexes statt. Diese hohe Selektivität spricht für den starken *trans*-Effekt, einem kinetischen Effekt, der koordinierenden Olefin-Einheit. Die Olefin-Gruppe hat einen stärkeren *trans*-dirigierenden Einfluss als das Phosphor-Atom. Somit wird der Ligand *trans* zum Olefin leichter substituiert. Wenn $(\text{cod})\text{PtCl}_2$ oder Diphosphan-Komplexe, welche Chelat-Liganden wie *dppe* oder *dppe* enthalten, mit $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$ unter gleichen Bedingungen umgesetzt werden, lassen sich immer nur disubstituierte Produkte erhalten. Bei den Versuchen, nur monoalkinylierte Produkte zu synthetisieren, entstanden ausschließlich die disubstituierten Spezies⁸⁰.



Schema 24: Monoalkinylierung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**12**)

Der postulierte Mechanismus³⁸ dieser Reaktion verläuft über eine Pt(IV)-Zwischenstufe. Dabei wird angenommen, dass das Stannan oxidativ an das Platin(II) addiert und dann über eine reduktive Eliminierung das Alkin-1-yl(dimethyl)zinnchlorid abgespalten wird (Schema 25). Dieser Mechanismus liegt

Untersuchungen an nachgewiesenen Zwischenstufen der Reaktion des analogen Palladium-Komplexes mit Alkin-1-ylstannanen zu Grunde.^{81,82}



Schema 25: Postulierter Mechanismus der Monoalkynylierung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**12**)

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum deuten die chemischen Verschiebungen der neuen Verbindungen **16–18** auf eine η^2 -Koordination des Cycloheptatrienyl-Ringes hin, denn die δ -Werte liegen bei ca. 86. Anhand der großen $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante, die mit ca. 4200 Hz sogar etwas größer als beim Ausgangsprodukt **12** ist, wird auf die Stellung des Chloro-Liganden *trans* zum Phosphor-Atom geschlossen.

Gegenüber dem Edukt **12** ist die chemische Verschiebung im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu hohem Feld verschoben. Diese δ -Werte liegen zwischen 90 und 100, etwas mehr tieffeldverschoben als die der analogen Verbindungen $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-R})$ (60–70 ppm)³⁸.

Die Protonenspektren von **16–18** sind mit dem von **12** zu vergleichen. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten sind einander sehr ähnlich.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Siebenringe unterscheiden sich auch nur geringfügig von denen von **12**. Bei C(3,6) lassen sich keine ^{195}Pt -Satelliten erkennen, und für C(4,5) ist die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante (ca. 57 Hz) nur ein Drittel so groß wie bei **12**. Bei der Messung des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums war es schwierig, die Alkinkohlenstoff-Atome vollständig zu charakterisieren. Da quartäre Kohlenstoff-Atome nur Signale mit kleiner Intensität ergeben, war es hier umso schwieriger, denn es handelt sich bei diesen Alkinkohlenstoff-Signalen um Dubletts mit ^{195}Pt -Satelliten. Aus diesem Grund ist ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis nötig, um die Satelliten zu identifizieren. Außerdem muss auf Methoden

wie INEPT zurückgegriffen werden, um alle Daten erfassen zu können. Die vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe **16–18** ist in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12

NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-R})$ (R = Me, Ph, SiMe₃) (**16–18**)

| Verbindung | 16 (R = Me) ^a | 17 (R = Ph) ^a | 18 (R = SiMe ₃) ^{a,c} |
|---|--------------------------|--------------------------|--|
| ¹H-NMR^b | | | |
| H ¹ | 4.83 dt (8.5) [13.3] | 4.97 dt (8.8) [13.2] | 4.85 dt (8.6) [13.3] |
| H ^{2,7} | 5.60 m | 5.70 m | 5.62 m |
| H ^{3,6} | 6.45 m | 6.54 m | 6.48 m |
| H ^{4,5} | 5.99 m {40.3} | 6.11 m {42.5} | 6.11 m {36.5} |
| Ph | 7.38–7.46 m | 6.81–6.85 m | 7.36–7.52 m |
| | 7.82–7.87 m | 7.04–7.07 m | 7.84–7.92 m |
| R | 1.70 s {19.1} | 7.42–7.55 m | -0.29 s {23.2} <119.5> |
| | | 7.87–7.94 m | |
| ¹³C-NMR^b | | | |
| C ¹ | 39.6 d [30.5] {4.9} | 39.4 d [30.9] {5.3} | 39.2 d [30.7] {5.0} |
| C ^{2,7} | 128.5 s | 127.7 s | 128.5 s |
| C ^{3,6} | 130.3 d [10.6] | 129.9 d [10.6] | 130.0 d [10.2] |
| C ^{4,5} | 95.1 s {60.2} | 96.4 s {58.3} | 96.9 s {53.6} |
| Ph ⁱ | 128.5 d [69.9] | 126.5 d [62.7] | 126.3 d [62.3] |
| Ph ^o | 134.3 d [8.7] {25.2} | 134.0 d [10.0] {25.4} | 134.2 d [9.3] {27.5} |
| Ph ^m | 128.7 d [11.7] | 128.6 d [11.0] | 128.4 d [11.0] |
| Ph ^p | 132.0 s | 131.8 d [2.8] | 131.7 d [2.9] |
| Pt-C≡C- | 76.8 d [18.3] | 92.1 d [16.7] | 107.1 d [15.9] |
| | {1523.8} | {1543.5} | {1468.4} |
| -C≡C-R | 107.4 s {402.0} | 110.6 s {424.5} | 117.1 s {336.5} |
| R | 6.5 s {26.3} | 126.2 s, 126.4 s | 0.2 s |
| | | 129.0 s, 131.1 s | |
| ³¹P-NMR^b | 85.6 s {4210.0} | 87.3 s {4156.1} | 86.8 s {4192.2} |
| ¹⁹⁵Pt-NMR^b | 92.1 d [4210.0] | 92.4 d [4156.1] | 97.7 d [4192.2] |

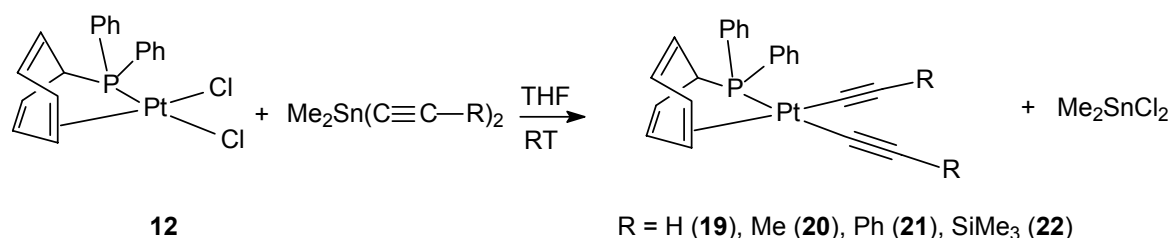
^a Messung in CD₂Cl₂ bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten (ⁿJ(¹H,X)), [ⁿJ(³¹P,X)], {ⁿJ(¹⁹⁵Pt,X)} und <ⁿJ(²⁹Si,X)> in Hz

^c ²⁹Si-NMR: -20.7 ppm, ⁴J(³¹P, ²⁹Si) = 0.7 Hz, ³J(¹⁹⁵Pt, ²⁹Si) = 33.9 Hz

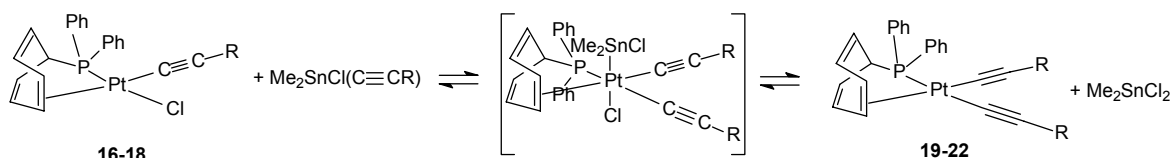
2.4.2. Bis(alkinylierung) von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**12**)

Um die Bis(alkinylierungs)produkte der Cycloheptatrienylphosphan-Komplexe herzustellen, musste bisher zuerst der $(\text{cod})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$ -Komplex aus $(\text{cod})\text{PtCl}_2$ und $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$ synthetisiert werden. Anschließend konnte das Cyclooctadien durch den Phosphan-Liganden verdrängt werden. Die direkte Umsetzung von $[\text{R}'_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ ($\text{R}' = \text{Ph}, \text{C}_7\text{H}_7$) mit einem großen Überschuss von $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$ in siedendem THF führte immer nur zum monoalkinylierten Produkt. Wird die Umsetzung jedoch bei Raumtemperatur durchgeführt, gelingt es, die zweifach substituierten Platin(II)-Verbindungen zu erhalten (Schema 26).



Schema 26: Bis(alkinylierung) von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**12**)

Eine Erklärung für diese Beobachtung könnte der folgende mechanistische Vorschlag liefern (Schema 27). Es liegt ein Gleichgewicht der beiden Alkin-1-ylplatin-Komplexe vor, das sich über eine Zwischenstufe einstellt. Diese ist, wie bei der Monoalkin-1-ylisierung, eine Platin(IV)-Spezies, welche durch eine oxidative Addition des Alkin-1-yl(dimethyl)zinndichlorids entsteht. Bei diesem Schritt wird Dimethylzinndichlorid abgespalten. Um diesen Mechanismus zu untermauern, wurde das Di(alkin-1-yl)platin(II) mit Dimethylzinndichlorid in THF versetzt, und der Reaktionsverlauf wurde anhand von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Messungen verfolgt. Hierbei wird der monosubstituierte Platin-Komplex erhalten.



Schema 27: Postulierte Gleichgewichte bei der Bis(alkinylierung) von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**12**)

Bei einem weiteren NMR-Experiment wurde der Abbau des bis(alkinylierten) Produktes ab 40 °C festgestellt (s. Kapitel 2.5.2.). Zusammenfassend ist zu sagen, dass bei höheren Temperaturen das Gleichgewicht auf der linken Seite liegt, so dass bei der Alkinylierungsreaktion in siedendem THF nur die monoalkinylierte Form, nach dem vorgeschlagenen Mechanismus, erhalten werden kann.

Die Charakterisierung der Komplexe **19–22** erfolgte wieder über Multikern-NMR-Spektroskopie (^{195}Pt , ^{31}P , ^{29}Si , ^{13}C , ^1H) (Tabelle 13), wobei sich die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale als wichtigste Sonde erwiesen. Die chemische Verschiebung in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **19–22** liegen zwischen 99.0 und 100.2 ppm und die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten liegen zwischen 2687.6 und 2744.5 Hz.

In den $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **19–22** befinden sich die Signale zwischen -3.9 und -20.4 ppm, über 100 ppm hochfeldverschoben im Vergleich zur monoalkinylierten Verbindung, aber nur wenig tieffeldverschoben im Vergleich zu den $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C} \equiv \text{C}-\text{R})_2$ -Analoge (-26.5 bis -38.9 ppm)³⁸. Die ^{195}Pt -NMR-Signale der $(\text{cod})\text{Pt}(\text{C} \equiv \text{C}-\text{R})_2$ -Verbindungen liegen um ca. 600 ppm bei tieferem Feld.

Auch hier war es sehr schwierig und meist unmöglich, die vollständigen Daten der Alkinkohlenstoff-Resonanzen zu erhalten. Die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten sagen dabei aus, wie stark das Alkinkohlenstoff-Atom an das Zentralmetall gebunden ist. Die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante des Alkynyl-Restes, welcher *cis* zum Phosphor-Atom steht, ist wesentlich größer als die des Alkynyl-Substituenten, der *trans* zum Phosphor-Atom steht. Das lässt vermuten, dass der Alkynyl-Ligand *trans* zum Phosphor-Atom keine so starke Pt-C-Bindung hat. Das Phosphor-Atom hat demnach einen größeren *trans*-Einfluss als die Olefin-Gruppe, was die in Kapitel 2.3.1. beschriebenen Erfahrungen bestätigt.

Tabelle 13

NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$ (R = H, Me, Ph, SiMe₃) (**19–22**)

| Verbindung | 19 (R = H) ^a | 20 (R = Me) ^a | 21 (R = Ph) ^a | 22 (R = SiMe ₃) ^{a,c} |
|---|----------------------------|----------------------------|--|--|
| ¹H-NMR^b | | | | |
| H ¹ | 4.98 dt (8.6) [13.7] | 4.85 dt (8.5) [13.2] | 4.96 dt (8.7) [13.7] 5.62 m | 4.92 dt (8.6) [13.3] |
| H ^{2,7} | 5.63 m | 5.51 m | 6.45 m | 5.55 m |
| H ^{3,6} | 6.45 m | 6.32 m | 6.37 m {45.2} | 6.36 m |
| H ^{4,5} | 6.29 m {44.4} | 6.11 m {42.2} | 6.95–7.05 m | 6.22 m {43.8} |
| Ph | 7.42–7.51 m 7.85–7.93 m | 7.30–7.44 m 7.86–7.94 m | 7.13–7.21 m 7.32–7.51 m 7.89–7.97 m | 7.30–7.45 m 7.85–7.93 m -0.21 s |
| R ^{cis} | 2.60 d [2.3] {67.3} | 2.01 d [2.1] {13.3} | | |
| R ^{trans} | 2.32 d [7.0] {43.8} | 1.80 d [2.1] {21.5} | | 0.15 s |
| ¹³C-NMR^b | | | | |
| C ¹ | 39.4 d [26.0] {11.0} | 39.1 d [24.9] {9.1} | 39.8 d [25.4] {10.8} | 39.6 d [25.2] {11.0} |
| C ^{2,7} | 129.8 d [3.3] | 128.8 d [3.8] | 130.2 d [3.3] | 130.1 d [3.6] |
| C ^{3,6} | 130.0 d [11.3] | 130.3 d [11.3] | 130.7 d [11.4] | 130.4 d [11.2] |
| C ^{4,5} | 91.8 s {58.2} | 89.5 s {59.1} | 91.5 s {59.0} | 92.7 s {54.0} |
| Ph ⁱ | 129.2 d [36.0] | 128.9 d [24.8] | 128.7 d [50.7] | 128.4 d [50.2] |
| Ph ^o | 134.2 d [9.8] {18.0} | 134.2 d [9.9] {18.4} | 134.6 d [9.8] {18.3} | 134.6 d [10.0] {18.1} |
| Ph ^m | 128.5 d [10.4] | 128.3 d [10.2] | 128.9 d [10.5] | 128.7 d [10.4] |
| Ph ^p | 131.4 d [2.5] | 130.9 d [2.5] | 131.6 d [2.6] | 131.5 d [2.5] |
| Pt-C≡C- ^{cis} | 96.8 d [29.2] {n.b.} | 76.7 d [15.3] {1457.0} | 90.6 d [15.5] {1562.2} | 108.1 d [14.4] {1433.2} |
| -C≡C-R ^{cis} | 99.1 d [2.2] {425.1} | 108.4 d [1.9] {427.7} | 113.9 d [2.3] {421.6} | 119.1 d [1.7] {409.5} |
| Pt-C≡C- ^{trans} | 104.2 d [162.1] {n.b.} | 97.6 d [167.8] {1140.6} | 111.5 d [166.2] {1142.9} | 131.6 d [152.8] {1086.4} |
| -C≡C-R ^{trans} | 89.9 d [33.7] {296.5} | 98.1 d [34.7] {301.4} | 105.1 d [34.0] {295.5} | 108.4 d [27.2] {259.8} |
| R ^{cis} | - | 6.1 d [1.5] {26.7} | 126.3 s, 126.5 s 127.2 d [1.5], 127.7 d [3.6], 128.1 s, 128.3 s 131.3 s, 131.8 s | 1.2 s {2.8} |
| R ^{trans} | - | 6.0 d [3.2] {24.1} | | 0.4 d [0.6] {3.4} |
| ³¹P-NMR^b | 99.7 s {2745.2} | 99.0 s {2744.5} | 100.1 s {2727.1} | 99.6 s {2687.6} |
| ¹⁹⁵Pt-NMR^b | -51.3 d [2745.2] | -18.9 d [2744.5] | -25.5 d [2727.1] | -3.9 d [2687.6] |

^a Messung in CD₂Cl₂ bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten (ⁿJ(¹H,X)), [ⁿJ(³¹P,X)] und {ⁿJ(¹⁹⁵Pt,X)} in Hz

^c ²⁹Si-NMR: *trans*: -22.1 ppm (d), ⁴J(³¹P, ²⁹Si) = 3.5 Hz, ³J(¹⁹⁵Pt, ²⁹Si) = 24.4 Hz
cis: -21.3 ppm (d), ⁴J(³¹P, ²⁹Si) = 1.4 Hz, ³J(¹⁹⁵Pt, ²⁹Si) = 37.1 Hz

Aus einer gesättigten Methylenchlorid-Lösung von **22** konnten Einkristalle isoliert werden, die für eine röntgenkristallographische Messung geeignet waren. Die Molekülstruktur von **22** ist in Abbildung 8 dargestellt und die kristallographischen Daten sind in Tabelle 14 zusammengefasst; ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 15.

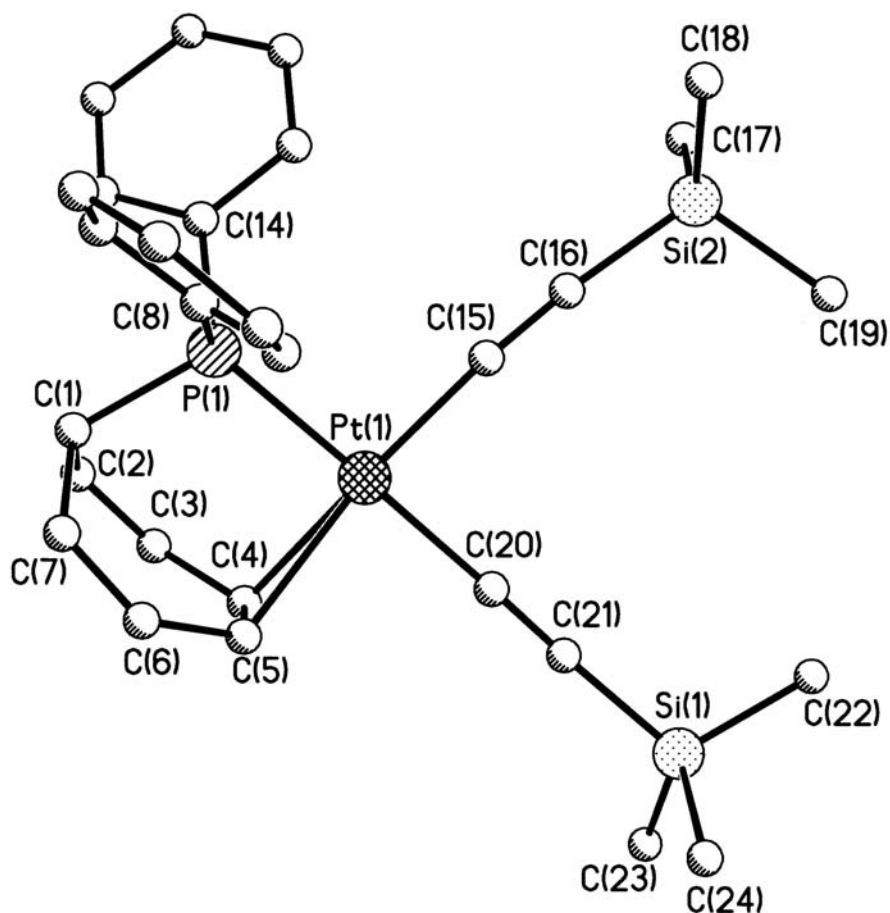


Abb. 8: Molekülstruktur von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$ (**22**)

Das Ligandenfeld des Platins wird durch den zweizähligen Phosphan-Liganden und die beiden η^1 -koordinierten Alkynyl-Liganden ausgebildet. Es handelt sich um einen quadratisch-planaren 16-Elektronen-Komplex des Platins mit der Oxidationsstufe +2.

Tabelle 14

 Kristallographische Daten von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$ (**22**)

| | | |
|---|--|---|
| Parameter | $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$ | |
| Summenformel | $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{PPtSi}_2$ | |
| Molekülmasse | 665.82 | |
| Kristallform | hellgelbe Prismen | |
| Größe des Kristalls | 0.79 x 0.47 x 0.17 mm ³ | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P21/c | |
| Gitterkonstanten | $a = 12.842(1) \text{ \AA}$ $b = 23.340(1) \text{ \AA}$ $c = 32.843(1) \text{ \AA}$ | $\alpha = 90.000^\circ$ $\beta = 94.276(5)^\circ$ $\gamma = 90.000^\circ$ |
| Volumen der Elementarzelle | 9816(1) Å ³ | |
| Anzahl der Formeleinheiten/Elementarzelle | Z = 4 | |
| Dichte | 1.460 mg/m ³ | |
| F(000) | 4260 | |
| Absorptionskoeffizient | 4.535 mm ⁻¹ | |
| Temperatur | 193(2) K | |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 29126 | |
| Unabhängige Reflexe | 15313 [R(int) = 0.0227] | |
| Absorptionskorrektur | numerisch | |
| min./max. Transmissionsfaktoren | 0.16/0.58 | |
| Zahl der verfeinerten Parameter | 920 | |
| R; wR | 0.0448; 0.0956 | |
| Restelektronendichte (max./min.) | 2.129 und -1.817 e.Å ⁻³ | |

Der Pt-P-Abstand beträgt 2.2960(17) Å und ist damit deutlich größer als bei Verbindung **12** (2.2135(17) Å). Somit hat der Alkynyl-Ligand einen höheren *trans*-Einfluss als der Chloro-Ligand. Die Winkel am Platin-Zentrum betragen ca. 90°. Die koordinierte Doppelbindung ist mit 1.408(9) Å verlängert, aber immer noch kürzer als eine C,C-Einfachbindung. Die beiden Alkinkohlenstoff-Atome haben eine Pt-C-Bindungslänge von 1.968(7) und 2.014(7) Å, wobei den geringfügig längeren Abstand das Alkinkohlenstoff-Atom aufweist, welches *trans*-ständig zum Phosphor-Atom steht. Auch bei der vergleichbaren Molekülstruktur von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Fc})_2$ ist der Pt-C-Abstand des *trans*-ständig zum

Phosphor-Atom liegenden Liganden größer. Hier ist eindeutig der größere *trans*-Einfluss des Phosphors gegenüber der koordinierenden Doppelbindung zu erkennen. Die Pt-C(20)-Bindung ist demnach schwächer als die Pt-C(15)-Bindung. Dieses Ergebnis stimmt mit den NMR-spektroskopischen Daten gut überein, denn die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante des *trans*-ständigen Alkinkohlenstoff-Atoms ist, wie oben besprochen, kleiner als die des *cis*-ständigen.

Tabelle 15

Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$ (**22**)

| Bindungslänge [Å] | | Winkel [°] | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| Pt-P | 2.2960(17) | C(4)-Pt-C(5) | 36.0(2) |
| Pt-C(4) | 2.265(6) | C(15)-Pt-P | 93.92(19) |
| Pt-C(5) | 2.294(6) | C(20)-Pt-P | 178.02(19) |
| Pt-C(15) | 1.968(7) | C(15)-Pt-C(20) | 86.8(3) |
| Pt-C(20) | 2.014(7) | P-Pt-C(4) | 92.99(17) |
| P-C(1) | 1.862(6) | P-Pt-C(5) | 90.29(19) |
| P-C(8) | 1.807(7) | C(15)-Pt-C(4) | 159.0(3) |
| P-C(14) | 1.812(7) | C(15)-Pt-C(5) | 163.4(3) |
| C(1)-C(2) | 1.488(9) | C(20)-Pt-C(4) | 87.0(2) |
| C(2)-C(3) | 1.337(9) | C(20)-Pt-C(5) | 88.5(3) |
| C(4)-C(5) | 1.408(9) | Pt-C(15)-C(16) | 175.1(6) |
| C(6)-C(7) | 1.305(11) | Pt-C(20)-C(21) | 178.6(6) |
| C(15)-C(16) | 1.205(9) | C(15)-C(16)-Si(1) | 174.1(7) |
| C(16)-Si(1) | 1.816(7) | C(20)-C(21)-Si(2) | 174.1(7) |
| C(20)-C(21) | 1.189(10) | Pt-P-C(1) | 107.4(2) |
| C(21)-Si(2) | 1.813(8) | Pt-P-C(8) | 115.0(3) |
| | | Pt-P-C(14) | 119.8(2) |
| | | C(1)-P-C(8) | 102.7(3) |

2.5. Methylierung der Alkin-1-yl(chloro)platin-Komplexe

Bei der Umsetzung von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl_2$ (**2**) mit $Me_2Sn(C\equiv C-R)_2$ wird selektiv der zum Phosphor-Atom *cis*-ständige Chloro-Ligand unter Bildung von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-R)$ ($R = Me$ (**23**), tBu (**24**), Ph (**25**), Fc (**26**) und $SiMe_3$ (**27**)) substituiert. Offensichtlich ist der zum Phosphor-Atom *trans*-ständige Chloro-Substituent am Platin schwer austauschbar. Demnach sind sehr reaktive Reagenzien, wie Lithiumorganyle, erforderlich, um diesen letzten Halogeno-Liganden zu ersetzen. Die Versuche wurden mit Methyllithium durchgeführt, da das NMR-Spektrum gut zu interpretieren ist, weil im Methyl-Bereich keine weiteren Signale vorhanden sind. Ferner ist Methyllithium reaktionsfähig genug, um den Austausch zu gewährleisten.

Bei der Herstellung der Ausgangsprodukte der Alkin-1-yl(chloro)platin-Komplexe des Phosphan-Liganden **1**, konnten Einkristalle von **27** isoliert werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 9).

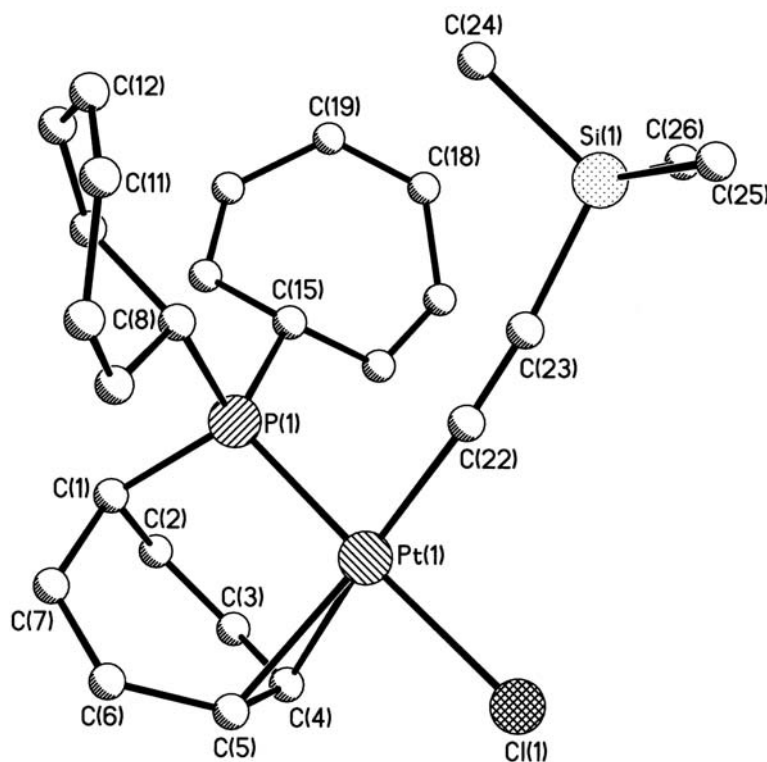


Abb. 9: Molekülstruktur von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-SiMe_3)$ (**27**)

Die kristallographischen Daten von **27** sind in Tabelle 16 zusammengefasst, ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 17.

Tabelle 16

Kristallographische Daten von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-SiMe_3)$ (**27**)

| | | |
|---|---|--|
| Parameter | $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-SiMe_3)$ | |
| Summenformel | $C_{26}H_{30}PPtClSi$ | |
| Molekülmasse | 632.10 | |
| Kristallform | hellgelb nadelförmig | |
| Größe des Kristalls | 0.47 x 0.09 x 0.04 mm ³ | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P21/n | |
| Gitterkonstanten | a = 16.2970(10) b = 8.8810(3) Å c = 17.9520(10) Å | $\alpha = 90.000(4)^\circ$ $\beta = 106.304(4)^\circ$ $\gamma = 90.000(4)^\circ$ |
| Volumen der Elementarzelle | 2493.8(2) Å ³ | |
| Anzahl der Formeleinheiten/Elementarzelle | Z = 4 | |
| Dichte | 1.684 mg/m ³ | |
| F(000) | 1240 | |
| Absorptionskoeffizient | 5.857 mm ⁻¹ | |
| Temperatur | 193(2) K | |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 4872 | |
| Unabhängige Reflexe | 4872 [R(int) = 0.0000] | |
| Absorptionskorrektur | numerisch | |
| min./max. Transmissionsfaktoren | 0.16/0.58 | |
| Zahl der verfeinerten Parameter | 271 | |
| R; wR | 0.0395; 0.0431 | |
| Restelektronendichte (max./min.) | 0.643 und -1.227 e.Å ⁻³ | |

Der Bindungsabstand Pt-P im quadratisch-planaren Komplex **27** beträgt 2.2138(11) Å und ist mit dem Platin-Phosphor-Abstand von 2.2089(14) Å in $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-tBu)^{42}$ (**24**) vergleichbar. Im Gegensatz zu anderen Pt-P-Bindungslängen sind diese Abstände kürzer⁸³⁻⁸⁹, denn hier steht der Chloro-Ligand, der den geringsten *trans*-Einfluss ausübt, *trans*-ständig zum Phosphor-Atom.

Die Kohlenstoff-Atome der koordinierenden Doppelbindung des Siebenringes (C(4) und C(5)) sind vom Platin um 2.284(4) Å (Pt-C(4)) und 2.290(4) Å (Pt-C(5)) entfernt. Der C(4)-C(5)-Doppelbindungsabstand ist mit 1.403(6) Å etwas größer als der einer „normalen“ Doppelbindung, was für die Koordination des C₇-Ringes spricht.

Cis zum Phosphor-Atom ist die Alkynyl-Gruppe η^1 -koordiniert. Mit einer Bindungslänge von 1.967(5) Å stimmt der Pt-C \equiv -Abstand mit dem in anderen Alkin-1-ylplatin-Komplexen⁸³⁻⁸⁹, wie beispielsweise bipyPt(C \equiv C-Ph)₂⁸⁸ (1.959(5) Å und 1.962(4) Å), überein. Die Alkynyl-Einheit ist wie in [(C₇H₇)₂P(η^2 -C₇H₇)]PtCl(C \equiv C-^tBu)⁴² (**24**) etwas abgewinkelt (Pt-C(22)-C(23) = 172.3(4)°), die C \equiv C-Bindungslänge liegt jedoch mit 1.215(6) Å im erwarteten Bereich.

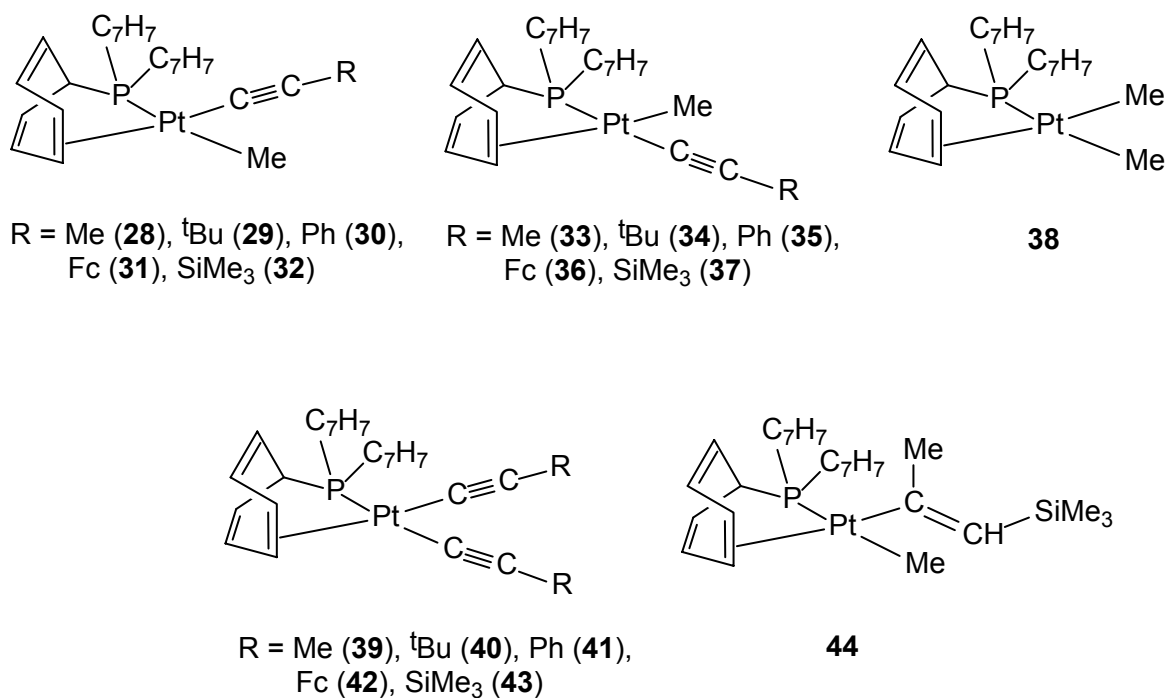
Die verbleibende Koordinationsstelle am Platin nimmt der Chloro-Ligand ein, welcher 2.3688(11) Å vom Pt-Zentrum entfernt liegt.

Tabelle 17

Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für [(C₇H₇)₂P(η^2 -C₇H₇)]PtCl(C \equiv C-SiMe₃) (**27**)

| Bindungslänge [Å] | | Winkel [°] | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| Pt-P | 2.2138(11) | C(4)-Pt-C(5) | 35.73(15) |
| Pt-C(4) | 2.284(4) | P-Pt-Z(C(4)-C(5)) | |
| Pt-C(5) | 2.290(4) | P-Pt-C(22) | 85.74(14) |
| Pt-Z(C(4)-C(5)) | | P-Pt-Cl | 177.94(4) |
| Pt-Cl | 2.3688(11) | C(22)-Pt-Cl | 92.46(14) |
| Pt-C(22) | 1.967(5) | Pt-C(22)-C(23) | 172.3(4) |
| C(1)-C(2) | 1.504(7) | C(22)-C(23)-Si | 172.7(5) |
| C(2)-C(3) | 1.337(7) | Pt-P-C(1) | 108.06(15) |
| C(4)-C(5) | 1.403(6) | Pt-P-C(8) | 114.74(15) |
| C(11)-C(12) | 1.328(8) | Pt-P-C(15) | 114.56(15) |
| C(18)-C(19) | 1.346(8) | C(1)-P-C(8) | 108.3(2) |
| C(22)-C(23) | 1.215(6) | C(8)-P-C(15) | 103.0(2) |
| C(23)-Si | 1.817(5) | C(1)-P-C(15) | 107.8(2) |
| P-C(1) | 1.852(4) | | |
| P-C(8) | 1.823(5) | | |
| P-C(15) | 1.837(5) | | |

Die Zugabe von Methyllithium zu $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-R)$ (**23–27**) erfolgte äquimolar bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF-Lösung. Die Reaktionslösung wurde zwölf Stunden gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur gebracht. Bei der Methylierung der Alkin-1-ylplatin-Komplexe wurde die Bildung von vier bis fünf unterschiedlichen Verbindungen beobachtet. Die Reaktionsbedingungen wurden deshalb variiert, und die Methylierung wurde bei unterschiedlich niedrigen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$, $-30\text{ }^\circ\text{C}$, $0\text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt. Es wurden jeweils die Rührzeiten und die Aufwärmzeiten verändert, die Stöchiometrie geändert und der Reinigungsschritt abgewandelt, indem Wasser zugegeben wurde. Die fünf Verbindungen, die dabei immer wieder zu beobachten waren, sind in Schema 28 zusammengestellt. Zum einen findet die Methylierung *trans*- (**28–32**) und zum anderen *cis*-ständig (**33–37**) zum Phosphor-Atom statt. Außerdem treten die Dimethylplatin-Verbindung (**38**) und die Di(alkin-1-yl)platin-Komplexe (**39–43**) des Phosphan-Liganden **1** auf, welche bereits von M. Herberhold et al. beschrieben wurden⁴². Nur bei der Umsetzung von **27** ($R = SiMe_3$) mit einem Überschuss von MeLi wird ein weiteres Nebenprodukt (**44**) gefunden, bei dem zusätzlich die Alkynyl-Gruppe methyliert wurde.



Schema 28: Bildung fünf verschiedener Produkte bei der Methylierung von Alkin-1-yl(chloro)platin-Komplexen mit MeLi

Die ungefähre prozentuale Verteilung der Produkte beruht auf den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren.

In den Tabellen 18–21 sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- (Tabelle 18), die $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR- (Tabelle 19), die ^1H -NMR- (Tabelle 20) und die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (Tabelle 21) der Methyl-Gruppen der Verbindungen **28–43** in CD_2Cl_2 zusammengefasst.

Die Methyl-Signale der *trans* zum Phosphor-Atom methylierten Moleküle **28–32** liegen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei etwa 104 ppm und die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Werte im Bereich von 1850 Hz. Die Dubletts mit der gleichen Kopplungskonstante im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwischen 117 und 137 ppm zu finden.

Für die Isomere **33–37** sind die Signale im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum um ungefähr 75 ppm zu höherem Feld verschoben, und die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten sind um ca. 1000 Hz größer. Das lässt vermuten, dass der Methyl-Substituent einen größeren *trans*-Einfluss ausübt als der Alkynyl-Rest, da die Größe der $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante in Relation zur Stärke der Platin-Phosphor-Bindung steht. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Methyl-Singulets um ca. 10 ppm zu höherem Feld verschoben.

Tabelle 18

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Platin-Komplexe **28–43**

| ^{31}P -NMR ^{a,b} | 28–32 | 33–37 | 38 | 39–43 |
|-------------------------------------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| R = Me | 103.9 s {1851} | 96.4 s {2889} | 99.7 s {2000} | 101.7 s {2560} |
| R = ^tBu | 103.0 s {1860} | 96.4 s {2853} | | 101.2 s {2554} |
| R = Ph | 104.7 s {1856} | 96.7 s {2908} | | 103.2 s {2578} |
| R = Fc | 104.5 s {1840} | 96.3 s {2926} | | 102.2 s {2576} |
| R = SiMe₃ | 104.7 s {1844} | 96.4 s {2852} | | 101.6 s {2523} |

^a Messung in CD_2Cl_2 bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten $\{^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})\}$ in Hz

Die ^1H -NMR-Signale der Methyl-Gruppen können zugeordnet werden, indem die Daten der schon bekannten Verbindung $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{Me})_2$ (**38**) genutzt werden. Dabei liegt die Methyl-Gruppe *trans* zum Phosphor-Atom zwischen 0.5 und 0.7 ppm mit $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 7.5$ Hz und einer Satellitenkopplung von ungefähr $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}) = 60$ Hz. Die Methyl-Gruppe, die *cis*-ständig zum Phosphor-Atom

steht, liefert dagegen ein Dublett bei ca. 1.00 ppm mit $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$ und $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}) \approx 90 \text{ Hz}$.

Tabelle 19

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Platin-Komplexe **28–43**

| ^{195}Pt -NMR ^{a,b} | 28–32 | 33–37 | 38 | 39–43 |
|---------------------------------------|----------------|---------------|----------------|----------------|
| R = Me | 136.2 d [1850] | 44.1 d [2889] | 291.5 d [2000] | -28.7 d [2560] |
| R = ^tBu | 124.4 d [1860] | 42.5 d [2853] | | -39.7 d [2554] |
| R = Ph | 117.3 d [1856] | 39.4 d [2908] | | -38.9 d [2578] |
| R = Fc | 127.8 d [1840] | 42.4 d [2926] | | -40.6 d [2576] |
| R = SiMe₃ | 123.9 d [1844] | 50.9 d [2852] | | -26.5 d [2522] |

^a Messung in CD₂Cl₂ bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten [$^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$] in Hz

Tabelle 20

^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Methyl-Gruppen der Platin-Komplexe **28–38**

| ^1H -NMR ^{a,b} | 28–32 | 33–37 | 38 | |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|---|---|
| R = Me | 0.54 d [7.5] {59} | 0.91 d [6.7] {92} | <i>trans</i> : 0.54 d [7.6] {64} | <i>cis</i> : 1.02 d [6.8] {99} |
| R = ^tBu | 0.55 d [7.5] {59} | 0.99 d [7.0] {90} | | |
| R = Ph | 0.71 d [7.6] {59} | 0.96 d [6.8] {92} | | |
| R = Fc | 0.74 d [7.5] {58} | 1.23 d [6.7] {88} | | |
| R = SiMe₃ | 0.70 d [7.4] {61} | 1.17 d [6.9] {89} | | |

^a Messung in CD₂Cl₂ bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten [$^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$] und [$^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$] in Hz

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Methyl-Gruppen der beiden Isomere können eindeutig zugeordnet werden. Das ^{13}C -NMR-Signal der Methyl-Gruppe *trans* zum Phosphor-Atom liegt in den Verbindungen **28–32** zwischen 9.7 und 11.0 ppm. Die $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante beträgt ca. 105 Hz und $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}) \approx 530 \text{ Hz}$. Bei den Komplexen **33–37** erscheint das Dublett der zum Phosphor-Atom *cis*-ständigen Methyl-Gruppe zwischen -8.9 und -9.7 ppm mit $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) \approx 5.7 \text{ Hz}$ und $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}) \approx 680 \text{ Hz}$.

Tabelle 21

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Methyl-Gruppen der Platin-Komplexe **28–38**

| $^{13}\text{C-NMR}^{\text{a,b}}$ | 28–32 | 33–37 | 38 | |
|----------------------------------|------------------------|-----------------------|----------------|--------------|
| R = Me | 10.9 d [107.5] {528.9} | -9.3 d [5.3] {688.4} | <i>trans</i> : | <i>cis</i> : |
| R = ^tBu | 11.0 d [107.5] {532.2} | -9.5 d [5.7] {673.8} | 15.7 d | -2.9 d |
| R = Ph | 9.7 d [105.9] {531.9} | - 8.9 d [6.1] {681.7} | [116.6] | [6.8] |
| R = Fc | 9.8 d [105.7] {528.3} | -9.2 d [5.6] {675.4} | {635.4} | {784.0} |
| R = SiMe₃ | 10.4 d [104.4] {526.8} | -9.7 d [5.7] {678.1} | | |

^a Messung in CD_2Cl_2 bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten [$^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$] und [$^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$] in Hz

Die verschiedenen Untersuchungen und Variationen der Reaktionen der Platin-Komplexe mit den Resten R = ^tBu (**24**), Ph (**25**) und SiMe₃ (**27**) an der Alkinyl-Gruppe sollen getrennt voneinander im Folgenden erläutert werden.

2.5.1. Methylierung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$ (**24**)

Bei der Reaktion des Alkin-1-yl(chloro)platin-Komplexes **24** (R = ^tBu) mit Methyllithium wurden NMR-spektroskopische Experimente durchgeführt, um die Methyl-Signale im ^1H -NMR-Spektrum eindeutig zuzuordnen. Dabei wurde selektiv bei bestimmten Frequenzen eingestrahlt, um die ^{31}P - ^1H -Kopplung der Methyl-Gruppen selektiv aufzuheben.

In Abbildung 10 ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dargestellt, bei dem fünf Produkte **29**, **34**, **38**, **40** und **X** in CDCl_3 mit ihren ^{195}Pt -Satelliten zu erkennen sind. Dabei handelt es sich um die beiden *trans*- (**29**) und *cis*-methylierten (**34**) Verbindungen, den Dimethylplatin(II)-Komplex (**38**), die Di(alkin-1-yl)platin(II)-Verbindung (**40**) und eine bisher nicht charakterisierte Verbindung **X**. Bei diesem Spektrum wurden die Frequenzen der ^{31}P -NMR-Signale in Hz bestimmt und nacheinander selektiv im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Experiment eingestrahlt.

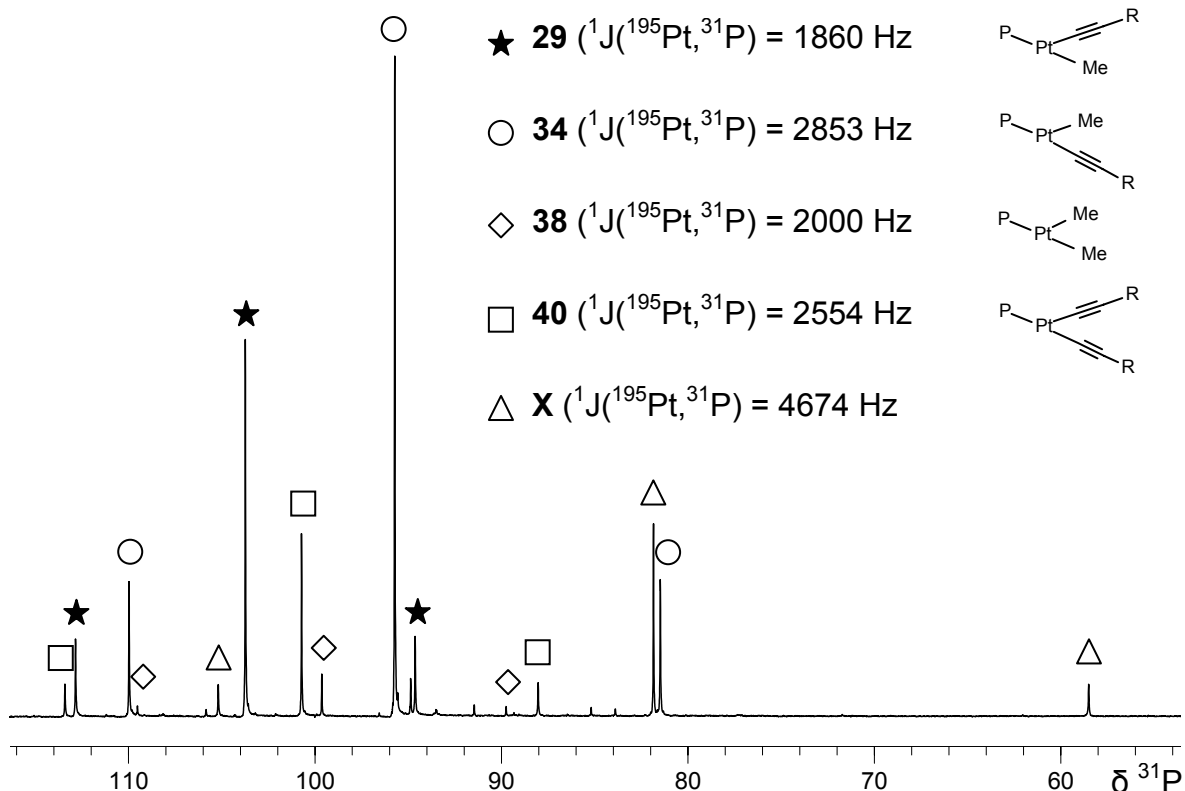


Abb. 10: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3) der Reaktionslösung der Umsetzung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$ (**24**) mit MeLi mit den Methylierungsprodukten **29**, **34**, **38**, **40** und **X**

Das Hauptprodukt mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 2853 \text{ Hz}$ ist Komplex **34**, bei dem der Methyl-Ligand *cis*-ständig zum Phosphor-Atom steht. Danach folgt das zum Phosphor-Atom *trans*-ständig substituierte Produkt **29** mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 1860 \text{ Hz}$. Zu je gleichen Anteilen sind die Komplexe **40** und **X** vorhanden, wobei es sich bei **40** um das bereits bekannte Di(alkin-1-yl)platin(II) handelt und **X** nicht vollständig charakterisiert werden konnte. Bei dem Nebenprodukt **X** muss es sich allerdings um einen anderen Komplextyp handeln, da sowohl die chemische Verschiebung bei 81.7 ppm als auch die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von 4674 Hz aus der Reihe fallen. Im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **X** erscheint das Dublett bei 71.9 ppm.

Da im Methyl-Bereich sehr viele Signale auftauchen, können mithilfe eines NMR-Experimentes die verschiedenen Signale den Resonanzen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden, indem selektiv mit der Frequenz des Phosphor-

Signals einstrahlt wird. Der Methyl-Bereich des ^1H -NMR-Spektrums wird in Abb. 11 gezeigt.

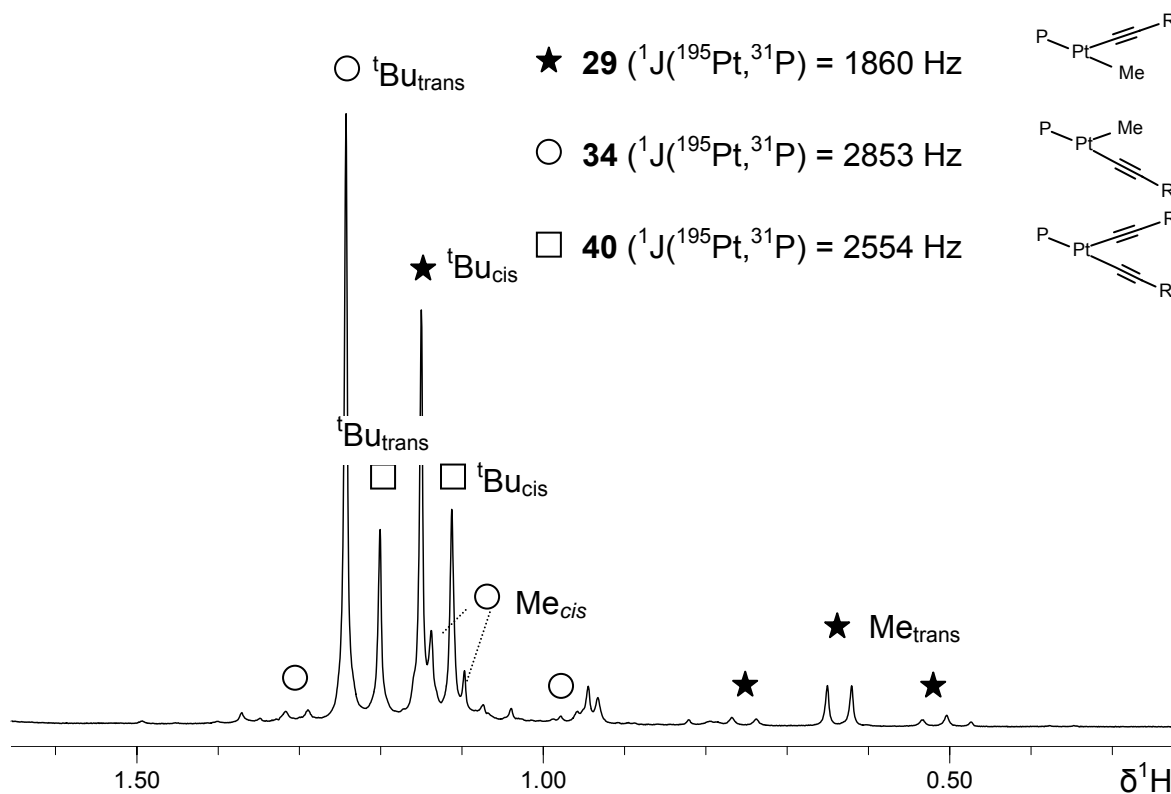


Abb. 11: ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3) des Bereichs der Methyl-Gruppen aus der Reaktionslösung bei der Umsetzung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C}-t\text{Bu})$ (**24**) mit MeLi

Zuerst wurde mit 9759.2 Hz und einer Stärke von 35 dB eingestrahlt. Dabei wurde das Dublett bei $\delta = 1.12$ entkoppelt (Abb. 12). Dieses wird demnach dem Singulett bei $\delta^{31}\text{P} = 96.4$ zugeordnet, was der Verbindung **34** entspricht, dem *cis*-ständig zum Phosphor-Atom substituierten Produkt.

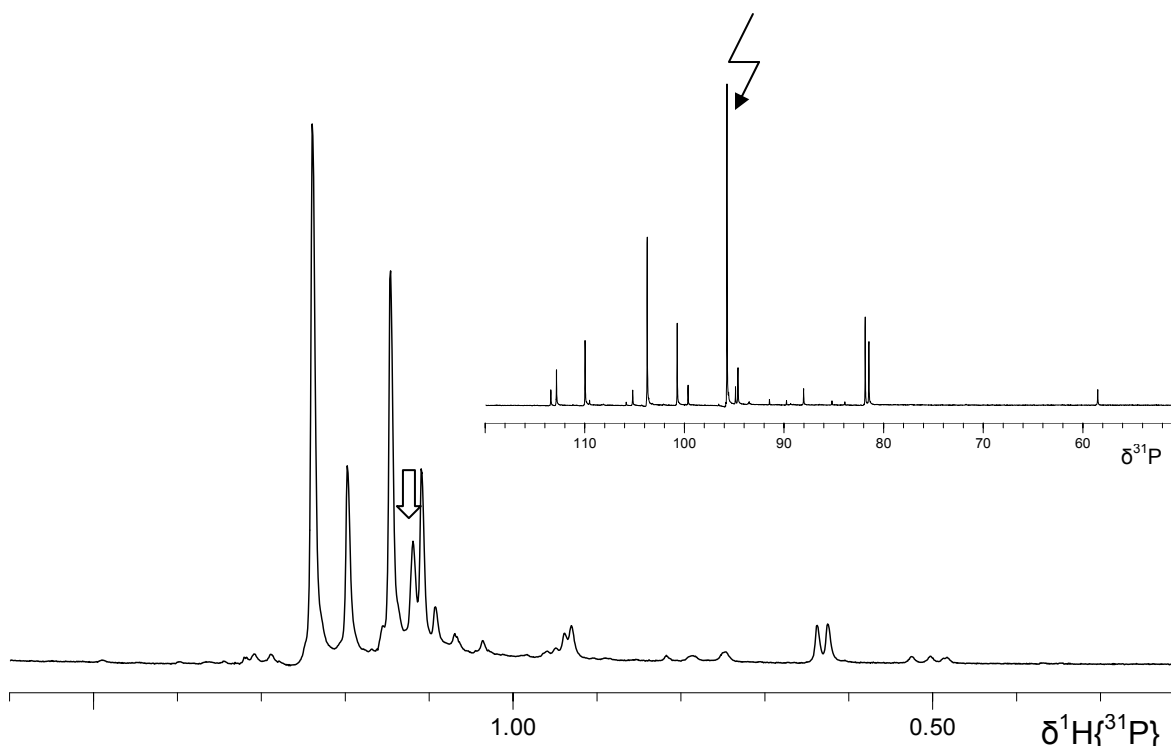


Abb. 12: Ausschnitt aus dem $^1\text{H}\{^{31}\text{P}_{\delta=96.4}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3) bei der Umsetzung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$ (**24**) mit MeLi

Ferner wurde mit einer Frequenz von 10430.1 Hz und einer Stärke von 35.0 dB entkoppelt. Dabei kollabiert das Dublett bei 0.63 ppm zu einem Singulett, das demnach der Verbindung **29**, dem *trans*-ständig zum Phosphor-Atom methylierten Produkt, angehört (Abb. 13).

Um das Vorzeichen der $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten zu bestimmen, wurde mit einer Frequenz von 11185.5 Hz eingestrahlt. Diese Frequenz entspricht dem ^{195}Pt -Satelliten, der bei tiefem Feld im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{Me})(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$ (**34**) liegt. Hier ändert sich der ^{195}Pt -Satellit, welcher im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum bei hohem Feld liegt. Da gilt $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) > 0$, folgt $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}_{\text{Me}}) < 0$ (Abb. 14).

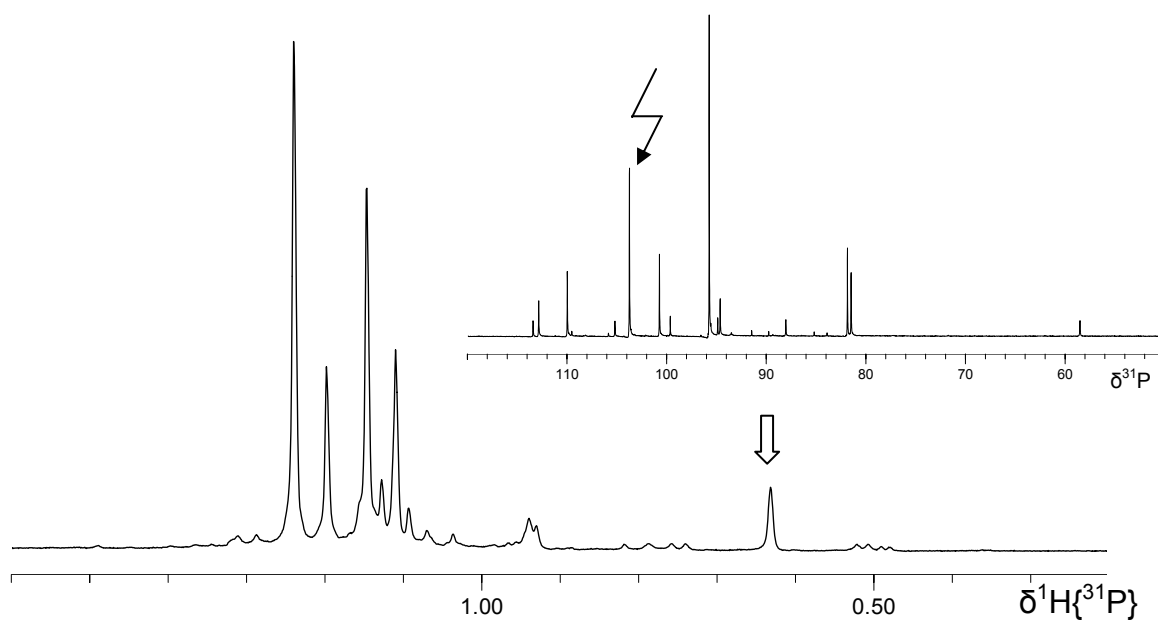


Abb. 13: Ausschnitt aus dem $^1\text{H}\{^{31}\text{P}_{\delta=103.0}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3) bei der Umsetzung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$ (**24**) mit MeLi

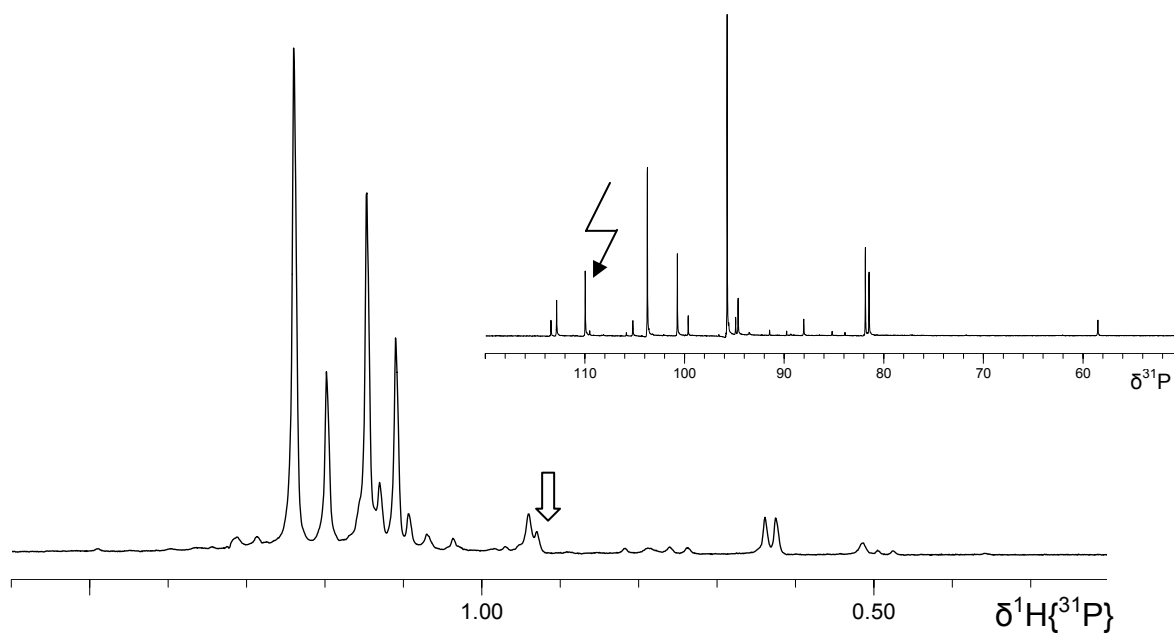


Abb. 14: Ausschnitt aus dem $^1\text{H}\{^{31}\text{P}_{\nu=11185.5\text{ Hz}}\}$ -NMR-Spektrum (in CDCl_3) bei der Umsetzung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$ (**24**) mit MeLi

2.5.2. Methylierung von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-Ph)$ (**25**)

Bei den Methylierungsreaktionen mit $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-Ph)$ (**25**) wurden die Reaktionsbedingungen variiert und die Methylierung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und $-30\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Außerdem wurden die Reaktionszeiten und die Aufwärmzeiten von tiefer Temperatur auf Raumtemperatur sowie die Stöchiometrie verändert, und bei der Aufarbeitung wurde Wasser zugegeben. Die Ergebnisse werden nachfolgend anhand von Säulendiagrammen zusammengestellt.

Bei Zugabe von MeLi bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, sofortigem Auftauen auf RT und anschließendem dreistündigem Rühren ohne Zugabe von Wasser wird als Hauptprodukt der *cis*-ständig zum Phosphor-Atom methylierte Komplex **35** erhalten. Die zunächst erwartete *trans*-ständig zum Phosphor-Atom methylierte Koordinationsverbindung **30** liegt nur mit einem Anteil von 12 % vor. Je ein Viertel der Produkte bilden die Dimethyl- (**38**) und die Di(alkin-1-yl)-Verbindung (**41**). Zu 11 % ist ein bisher nicht charakterisiertes Nebenprodukt entstanden (Diagramm 1).

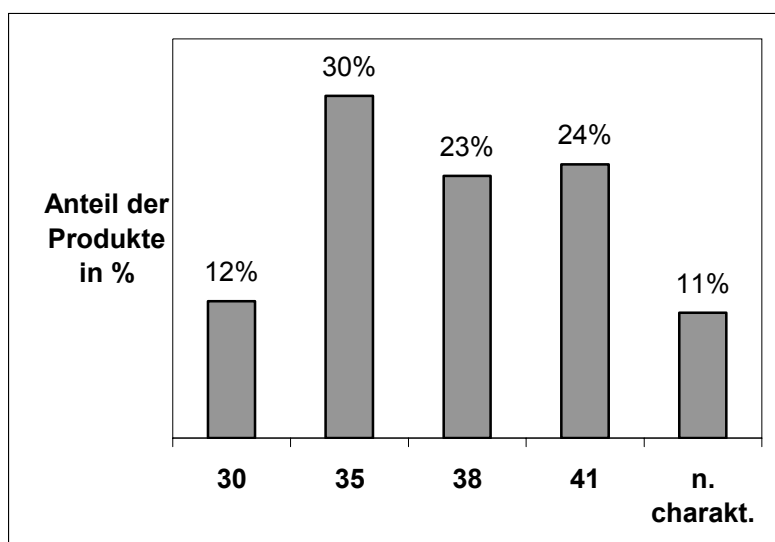


Diagramm 1: Prozentuale Produktzusammensetzung bei der Methylierung von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-Ph)$ (**25**), Zugabe von MeLi bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, schnelles Erwärmen auf RT

Die zweite Reaktion wurde bei -30 °C durchgeführt, wobei die Lösung langsam über Nacht auf RT gekommen war. Hier entstanden auch wieder die Komplexe **30**, **35**, **38** und **41** mit einer ähnlichen prozentualen Zusammensetzung wie beim ersten Versuch (Diagramm 2).

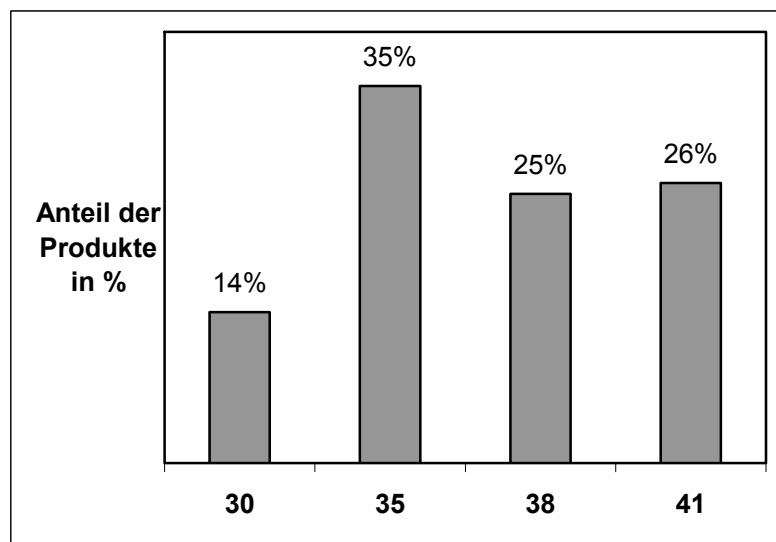


Diagramm 2: Prozentuale Produktzusammensetzung bei der Methylierung von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-Ph)$ (**25**), Zugabe von MeLi bei -30 °C, langsames Erwärmen auf RT

Bei einer weiteren Durchführung dieser Reaktion wurde die Temperatur während der MeLi-Zugabe bei -78 °C gehalten und die Reaktionslösung konnte über Nacht langsam auf Raumtemperatur auftauen. Als Produkte wurden zu 69 % das *cis*-ständig zum Phosphor-Atom methylierte Produkt **35** und zu 26 % der *trans*-ständig zum Phosphor-Atom methylierte Komplex **30** identifiziert. Als Nebenprodukt wird mit 5 % die Dimethyl-Verbindung **38** erhalten (Diagramm 3).

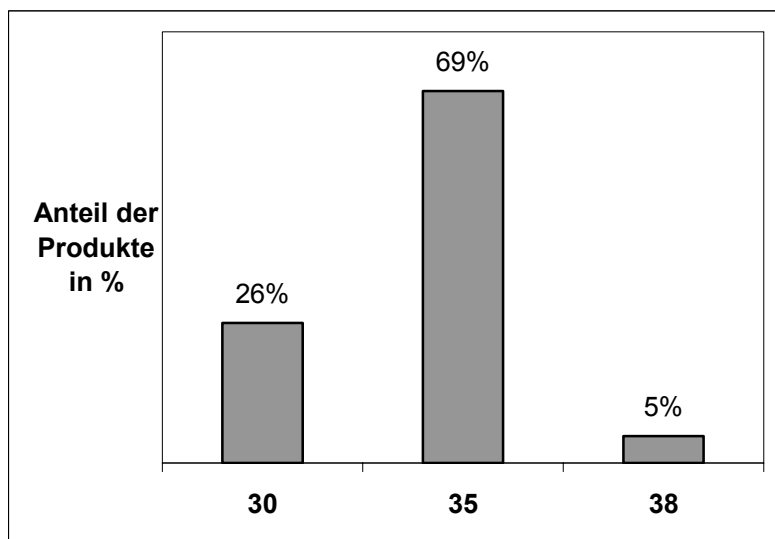


Diagramm 3: Prozentuale Produktzusammensetzung bei der Methylierung von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-Ph)$ (**25**), Zugabe von MeLi bei $-78\text{ }^{\circ}C$, langsames Erwärmen auf RT

Beim vierten Reaktionsansatz wurde die Reaktion erneut bei $-78\text{ }^{\circ}C$ durchgeführt, aber diesmal mit der zweifachen stöchiometrischen Menge an MeLi. Nachdem die Lösung über Nacht Raumtemperatur erreichte, werden, analog zur Reaktion mit dem als organischen Substituenten $R = SiMe_3$ an der Alkynyl-Gruppe, 5 ml Wasser bei $0\text{ }^{\circ}C$ zur Lösung zugegeben und die Produkte mit Methylenchlorid extrahiert. Dennoch entstand kein Komplex, bei dem der Alkynyl-Rest methyliert wurde. Als Hauptprodukt wird der dimethylierte Platin-Komplex **38** erhalten (Diagramm 4).

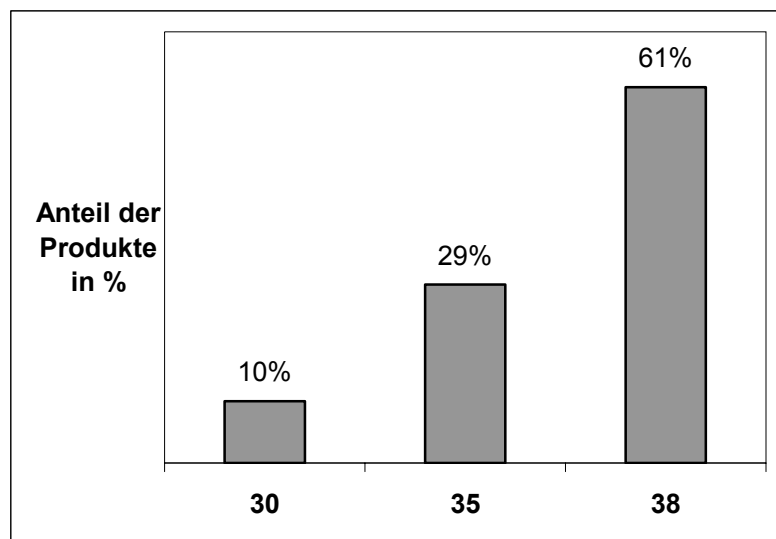
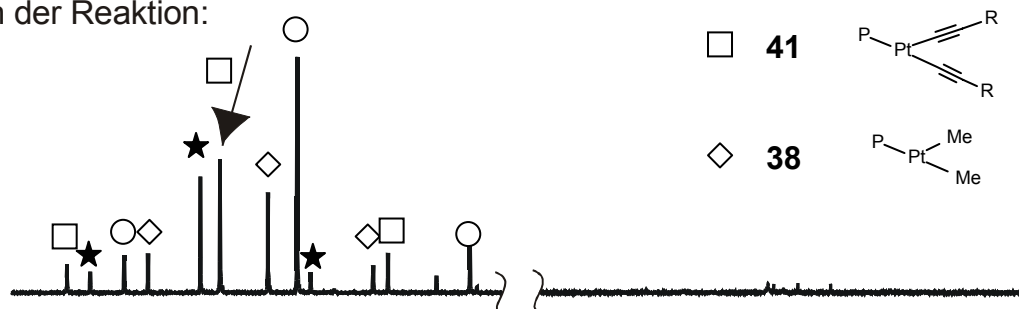


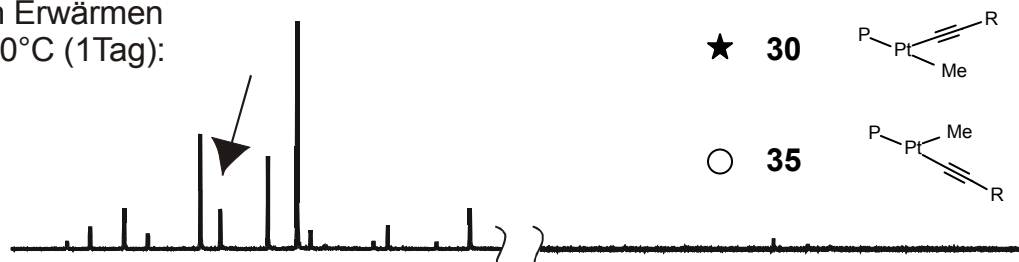
Diagramm 4: Prozentuale Produktzusammensetzung bei der Methylierung von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-Ph)$ (**25**), Zugabe von zwei Äquivalenten MeLi bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, langsames Erwärmen auf RT, Zugabe von 5 ml Wasser bei $0\text{ }^\circ\text{C}$

Bei einer weiteren ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde festgestellt, dass beim Erhitzen einer Reaktionslösung mit allen Produkten auf $40\text{ }^\circ\text{C}$ der Anteil der bis(alkinylierten) Verbindung **41** immer geringer wurde und sich stattdessen eine neue Verbindung mit $\delta(^{31}\text{P}) = 21$ bildete, während sich der Anteil an **38** erhöhte. Das Signal bei 21 ppm entspricht einem Platin-Komplex mit zwei Phosphan-Liganden, die jeweils einfach über das Phosphor-Atom koordiniert sind. Im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist nämlich ein Triplett mit dieser Kopplung zu erkennen. Leider konnte die Verbindung nicht vollständig charakterisiert werden. Die Beobachtung, dass Di(alkin-1-yl)platin(II)-Verbindungen temperaturempfindlich sind, stimmt mit dem mechanistischen Vorschlag in Kapitel 2.5. überein. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der im täglichen Abstand durchgeführten Messungen sind in Abbildung 15 dargestellt.

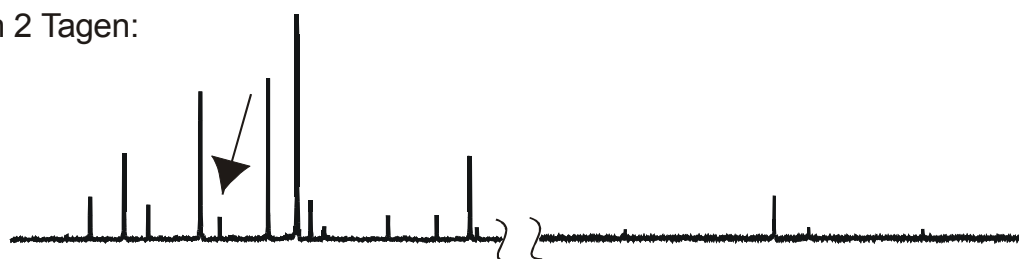
Nach der Reaktion:



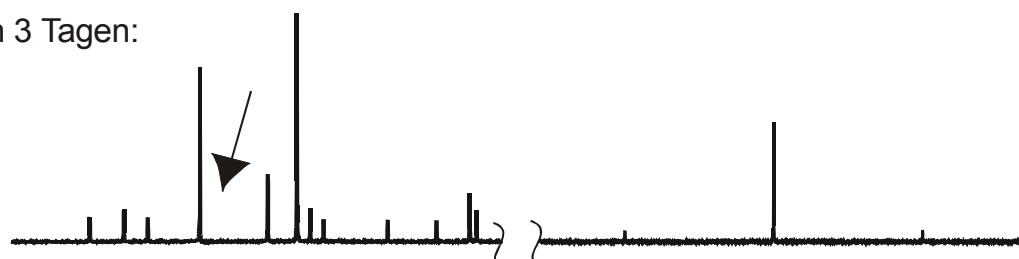
Nach Erwärmen
bei 40°C (1Tag):



Nach 2 Tagen:



Nach 3 Tagen:



Nach 5 Tagen:

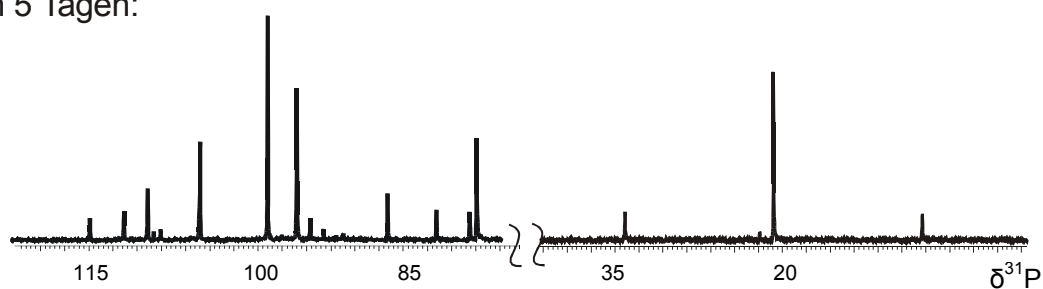
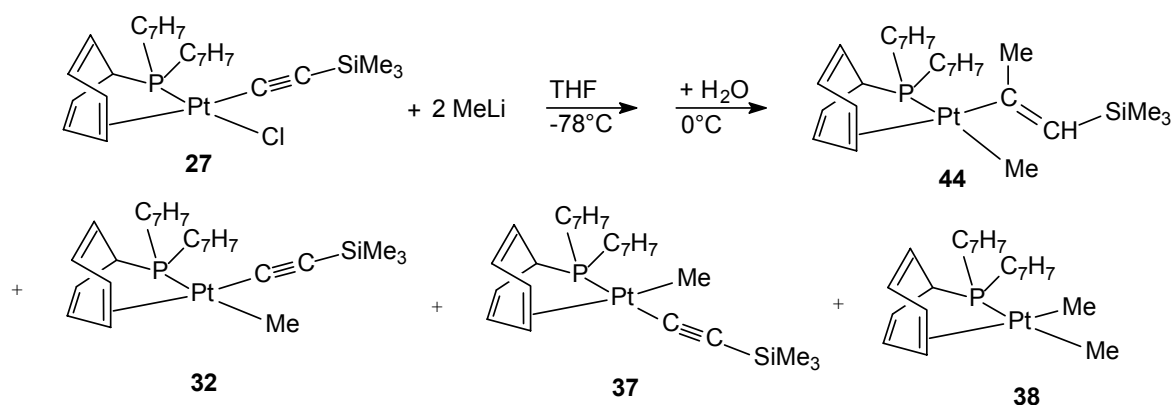


Abb. 15: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Kontrolle einer Reaktionslösung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})$ (**25**) mit MeLi bei Erhitzen auf 40 °C

2.5.3. Methylierung von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-SiMe_3)$ (**27**)

Bei der Methylierung von **27** lässt sich die Bildung der vier Komplexe **32**, **37**, **38** und **44** beobachten (Schema 29), deren NMR-spektroskopische Daten in Tabelle 23 zusammengefasst sind. Wenn Methyllithium im Überschuss bei $-78^\circ C$ und danach Wasser bei $0^\circ C$ zugegeben wird, wird die in Diagramm 5 gezeigte Produktverteilung erhalten.



Schema 29: Umsetzung von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-SiMe_3)$ (**27**) mit MeLi

Dabei entsteht mit 40 %iger Ausbeute das an der Alkynyl-Gruppe methylierte Hauptprodukt **44** und mit 23 % der *cis* zum Phosphor-Atom methylierte Komplex **37**. Zu 15 % lässt sich die dimethylierte Verbindung **38** und mit nur 5 % die eigentlich erwartete, *trans* zum Phosphor-Atom methylierte Spezies **32** erhalten. Ein nicht charakterisiertes Nebenprodukt hatte sich mit einer Ausbeute von 17 % gebildet.

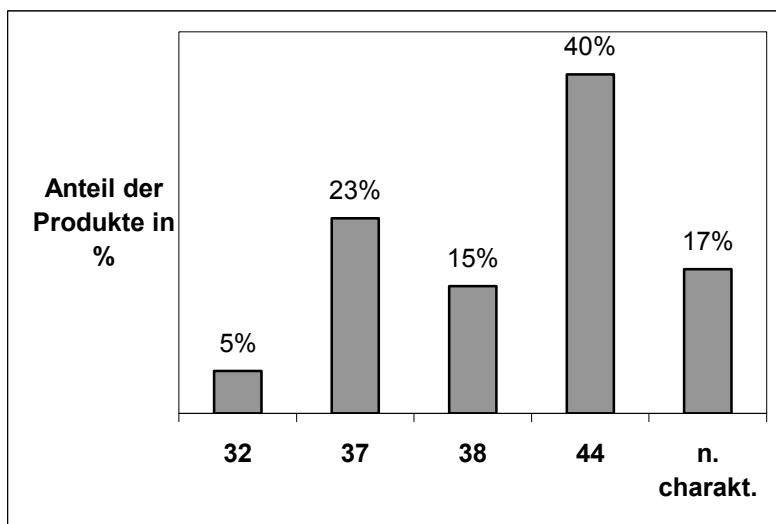


Diagramm 5: Prozentuale Produktzusammensetzung bei der Methylierung von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-SiMe_3)$ (**27**), Zugabe von zwei Äquivalenten MeLi bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, langsames Erwärmen auf RT, Zugabe von 5 ml Wasser bei $0\text{ }^\circ\text{C}$

Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum erscheint das Hauptsignal (**44**) bei $\delta = 93.0$ mit $^1J(^{195}Pt, ^{31}P) = 2099\text{ Hz}$, d.h. der Phosphan-Ligand ist weiterhin zweizählig gebunden, da die chemische Verschiebung in diesem Bereich liegt (Tabelle 22).

Das Dublett mit der gleichen Kopplungskonstante findet sich im $^{195}Pt\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei 334.6 ppm , bei viel tieferem Feld als die ^{195}Pt -Signale der anderen Produkte. Es muss sich demnach die Umgebung des Platin-Atoms stark verändert haben. Da die Kopplungskonstante zwischen der *cis*- (**37**) und der *trans*-methylierten (**32**) und nahe der dimethylierten Spezies (**38**) liegt, kann davon ausgegangen werden, dass eine Veränderung des Alkynyl-Restes erfolgte.

Im 1H -NMR-Spektrum befindet sich ein Singulett bei 1.95 ppm mit $^3J(^{195}Pt, ^1H) = 69\text{ Hz}$. Das spricht für eine Methyl-Gruppe, die an ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoff-Atom gebunden ist. Außerdem liegt ein weiteres Singulett bei $\delta = 5.52$ mit $^3J(^{195}Pt, ^1H) = 68\text{ Hz}$; in diesem Bereich treten Signale für olefinische H-Atome auf.

Das $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt für **44** ein Dublett bei 15.4 ppm für die Methyl-Gruppe am Platin *trans* zum Phosphor-Atom mit $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 116.7\text{ Hz}$ und $^1J(^{195}Pt, ^{13}C) = 639.1\text{ Hz}$. Die zweite Methyl-Gruppe, die an einer $C=C$ -

Doppelbindung hängt, wird als Singulett bei 30.1 ppm mit ^{195}Pt -Satelliten von 111.1 Hz beobachtet.

Tabelle 22

NMR-spektroskopische Charakterisierung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{Me})(\text{CMe}=\text{CH-SiMe}_3)$ (**44**)

| ^{31}P -NMR | ^{195}Pt -NMR | ^1H -NMR | ^{13}C -NMR |
|----------------------|------------------------|---|--|
| 93.0 s {2099} | 334.6 d [2099] | 0.47 d [7.4] {64} 1.95 s {69} 5.52 s {68} | 15.4 d [116.7] {639.1} 30.1 s {111.1} |

^a Messung in CD_2Cl_2 bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten [$^nJ(^{31}\text{P},\text{X})$] und [$^nJ(^{195}\text{Pt},\text{X})$] in Hz

Die endgültige Charakterisierung von **44** gelang mithilfe eines Einkristalls, der röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnte. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 16 dargestellt. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 23, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 24 zusammengefasst.

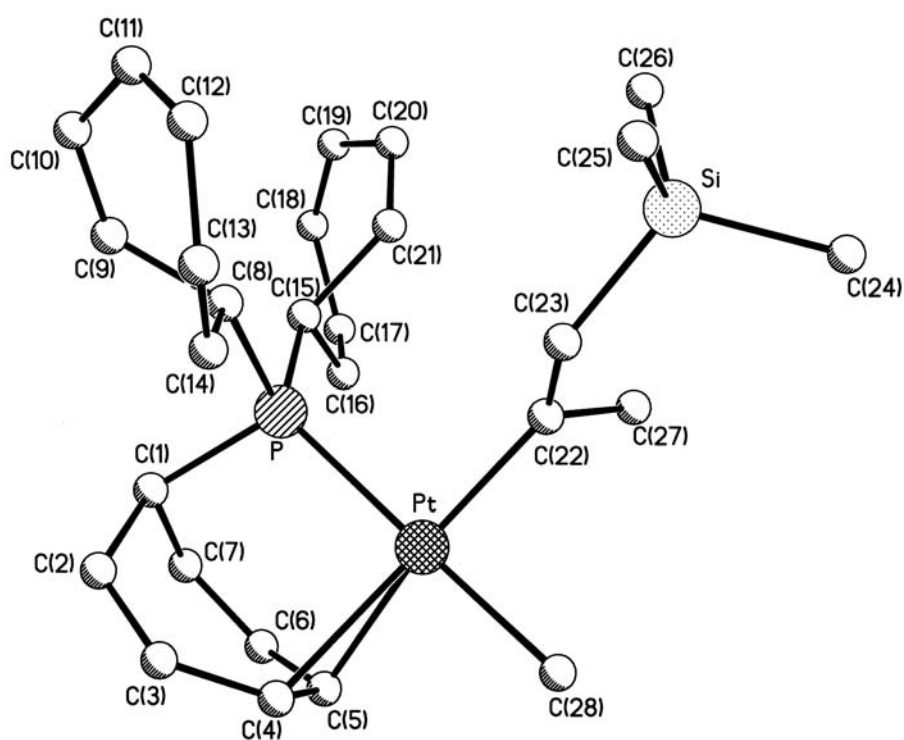


Abb. 16: Molekülstruktur von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{Me})(\text{MeC}=\text{CH-SiMe}_3)$ (**44**)

Bei **44** handelt es sich um einen quadratisch-planaren $16e^-$ -Komplex, bei dem zwei Koordinationsstellen am Platin vom Phosphan-Liganden eingenommen werden, eine vom Phosphor und die andere von der mittleren Doppelbindung eines Siebenringes. Wie beim bereits beschriebenen Komplex $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-SiMe_3)$ (**27**), ist der C(4)-C(5)-Abstand auf $1.37(2)$ Å aufgeweitet, und die Kohlenstoff-Atome sind vom Platin-Atom $2.322(12)$ Å (C(4)) und $2.267(13)$ Å (C(5)) entfernt.

Tabelle 23

 Kristallographische Daten von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]Pt(Me)(MeC=CH-SiMe_3)$ (**44**)

| | | |
|---|--|--|
| Parameter | $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]Pt(Me)(MeC=CH-SiMe_3)$ | |
| Summenformel | $C_{28}H_{37}PPtSi$ | |
| Molekülmasse | 627.73 | |
| Kristallform | | |
| Größe des Kristalls | $0.20 \times 0.15 \times 0.12$ mm ³ | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2(1)/c | |
| Gitterkonstanten | $a = 14.516(3)$ Å $b = 9.0966(18)$ Å $c = 20.840(4)$ Å | $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97.99(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ |
| Volumen der Elementarzelle | $2725.2(9)$ Å ³ | |
| Anzahl der Formeleinheiten/Elementarzelle | $Z = 4$ | |
| Dichte | 1.530 mg/m ³ | |
| F(000) | 1248 | |
| Absorptionskoeffizient | 5.265 mm ⁻¹ | |
| Temperatur | $293(2)$ K | |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 17208 | |
| Unabhängige Reflexe | 5066 [R(int) = 0.0899] | |
| Zahl der verfeinerten Parameter | 280 | |
| R; wR | 0.0662; 0.1560 | |
| Restelektronendichte (max./min.) | 4.313 und -2.866 e.Å ⁻³ | |

Mit einer Bindungslänge von $2.297(4)$ Å ist der Pt-P-Abstand in **44** wesentlich größer als in **27**, da in **44** statt eines Chloro-Liganden eine Methyl-Gruppe *trans*-

ständig koordiniert ist. Nolan⁹⁰ et al. untersuchten verschiedene Diphosphan(dimethyl)platin-Komplexe, die jeweils einen Pt-P-Abstand zwischen 2.240 Å und 2.294 Å aufweisen und mit dem von **44** gut übereinstimmen.

Das C-Atom der koordinierten Methyl-Gruppe ist vom Pt-Atom 2.052(15) Å entfernt. Diese Bindungslänge ist kleiner als die in der Literatur⁹⁰ genannten bei Diphosphan(dimethyl)platin-Verbindungen von 2.098 und 2.207 Å. Die Pt-C-Abstände vom (cod)Pt(Me)₂⁹¹ (2.056(6) und 2.069(6) Å) sind eher mit diesen Strukturdaten zu vergleichen.

Tabelle 24

Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für [(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]Pt(Me)(MeC=CH-SiMe₃) (**44**)

| Bindungslänge [Å] | | Winkel [°] | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Pt-P | 2.297(4) | C(22)-Pt-C(28) | 86.0(6) |
| Pt-C(4) | 2.322(12) | C(22)-Pt-P | 92.1(4) |
| Pt-C(5) | 2.267(13) | C(28)-Pt-P | 175.9(5) |
| P-C(1) | 2.297(4) | P-Pt-C(4) | 91.2(4) |
| Pt-C(22) | 2.052(15) | P-Pt-C(5) | 91.9(4) |
| Pt-C(28) | 2.116(11) | C(22)-Pt-C(4) | 161.5(7) |
| P-C(1) | 1.863(14) | C(22)-Pt-C(5) | 162.9(7) |
| P-C(8) | 1.868(14) | C(28)-Pt-C(4) | 89.5(6) |
| P-C(15) | 1.840(17) | C(28)-Pt-C(5) | 90.9(6) |
| C(4)-C(5) | 1.37(2) | C(4)-Pt-C(5) | 34.8(6) |
| C(2)-C(3) | 1.32(2) | C(23)-C(22)-C(27) | 115.4(16) |
| C(6)-C(7) | 1.33(3) | C(23)-C(22)-Pt | 133.6(16) |
| C(11)-C(12) | 1.28(3) | Pt-C(22)-C(27) | 111.0(12) |
| C(18)-C(19) | 1.35(3) | C(22)-C(23)-Si | 138.7(17) |
| C(22)-C(23) | 1.23(2) | | |
| C(22)-C(27) | 1.64(3) | | |
| C(23)-Si | 1.838(14) | | |

Die letzte Koordinationsstelle in **44** wird von einem η¹-gebundenen Alkenyl-Liganden besetzt. Dabei fällt auf, dass die C=C-Bindungslänge dieses Liganden (C(22)-C(23) = 1.23 Å) nicht mehr im Bereich einer normalen C=C-Bindungslänge

liegt und der Abstand C(22)-C(27) mit 1.64 Å weitaus größer ist als der einer Einfachbindung. Wie in der Literatur bereits von U. Schubert und K. H. Dötz⁹² beschrieben, kann es zum Auftreten ungewöhnlicher Bindungslängen kommen, indem eine Fehlordnung bei der Strukturbestimmung übersehen wird. Folglich ist anzunehmen, dass sich zwei unterschiedliche Moleküle im Kristallgitter direkt übereinander anordnen.

Durch das Auflösen der Kristalle in CDCl₃ konnten diese noch einmal einer gründlichen Charakterisierung unterzogen werden. Nun zeigte sich bereits im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum, dass es sich um Mischkristalle aus **44** und **32** handelt.

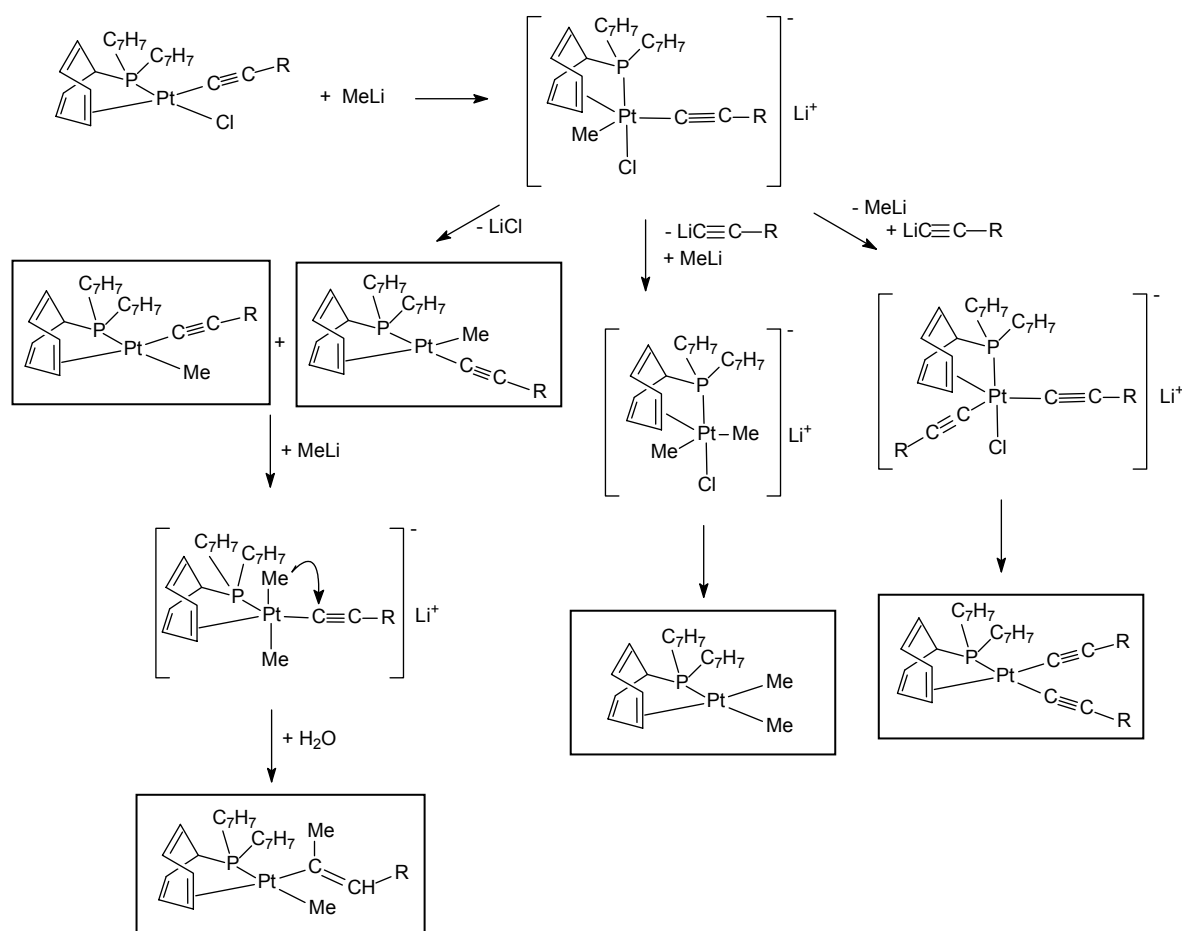
Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **27** und MeLi liegt ein Singulett bei 96.4 ppm mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 2852$ Hz. Es steht für die Verbindung **37**. Das Dublett des *cis*-methylierten Komplexes **37** erscheint im ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR-Spektrum bei 50.9 ppm. Im ¹H-NMR-Spektrum lässt sich das Signal der Methyl-Gruppe als Dublett bei $\delta = 1.17$ mit $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 6.9$ Hz und den dazugehörigen ¹⁹⁵Pt-Satelliten mit $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}) = 89$ Hz identifizieren. Das Dublett ist vergleichbar mit dem Signal der *cis*-ständigen Methyl-Gruppe der dimethylierten Verbindung **38** (1.02 ppm, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 6.8$, $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}) = 99$ Hz). Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei $\delta = -9.7$ mit einer kleinen $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante von 5.7 Hz. Die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante ist mit 678.1 Hz größer als die der *trans*-ständigen Methyl-Gruppe in **32** bzw. **38**.

Die *trans*-methylierte Verbindung **32** weist ein Singulett im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei 104.7 ppm auf mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 1844$ Hz. Das entsprechende Dublett im ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR-Spektrum befindet sich bei $\delta = 123.9$. Auch hier kann das Dublett der Protonen des *trans*-ständigen Methyl-Liganden in **32** mithilfe der Daten des Dimethyl-Komplexes **38** zugeordnet werden: Das Signal von **32** bei 0.7 ppm mit $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz und $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}) = 61$ Hz lässt sich mit dem Signal von **38** bei 0.54 ppm mit $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 7.6$ Hz und $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}) = 64$ Hz vergleichen. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **32** erscheint die Methyl-Resonanz bei tieferem Feld (10.4 ppm) als die der Methyl-Gruppe in *cis*-Position in **37**. Die $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante ist mit 104.4 Hz sehr groß, aber der $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ -Wert ist mit 526.8 Hz etwas kleiner.

2.5.4. Mechanismus der Methylierung

Bei der Methylierung von Alkin-1-yl(chloro)platin(II)-Komplexen bilden sich unterschiedliche Produkte, von denen die fünf wichtigsten charakterisiert werden konnten. Anhand der verschiedenen Verbindungen ließ sich der Mechanismus der Reaktion aufklären (Schema 30).

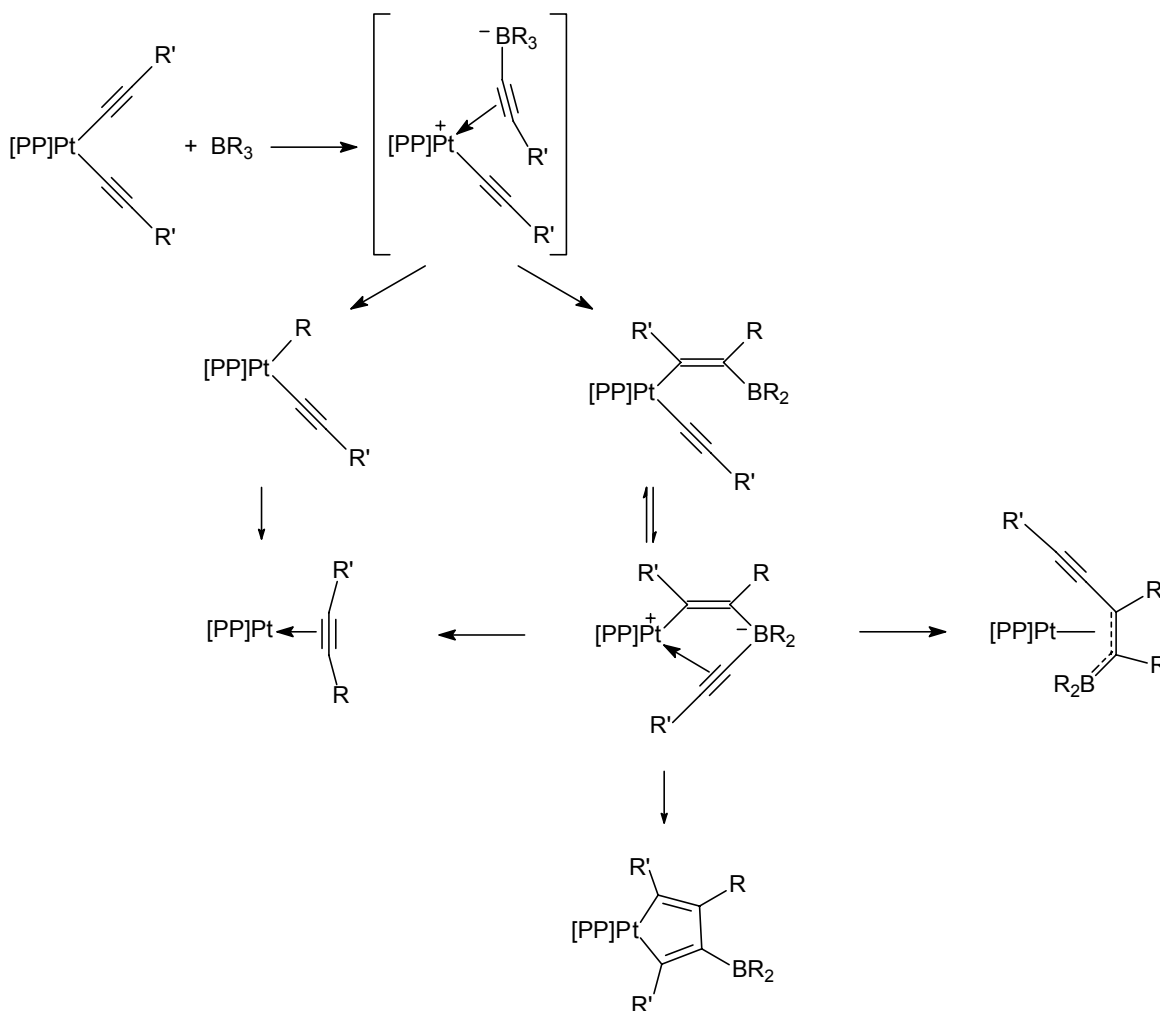
Zuerst wird wohl eine Methyl-Gruppe an das Platin addiert, wodurch ein anionischer Komplex entsteht, welcher entweder LiCl, $\text{LiC}\equiv\text{C-R}$ oder MeLi abspaltet. In der Reaktionslösung sind dadurch wieder reaktive Lithiumorganyl-Verbindungen vorhanden, die erneut an Platin addiert werden können, und das führt schließlich zur Bildung der unterschiedlichen Verbindungen.



Schema 30: Vorschlag zum Mechanismus der Methylierung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-R})$

2.6. 1,1-Organoborierung der Alkin-1-ylplatin-Komplexe

Der Reaktionsmechanismus der 1,1-Organoborierung von Di(alkin-1-yl)platin-Komplexen mit Diphosphan-Liganden (Schema 31) wurde bereits in der Literatur⁴⁶ beschrieben: Zuerst wird eine Pt-C \equiv -Bindung gelöst und es entsteht eine Borat-analoge Zwischenstufe, wie sie in Schema 10 beschrieben wird. Es bildet sich ein Zwitterion, das nun über zwei verschiedene Reaktionswege reagieren kann. Solche zwitterionischen Intermediate konnten auch bei 1,1-Organoborierungsreaktionen von Di(alkin-1-yl)zinn-^{65,93-95} oder Di(alkin-1-yl)blei-Verbindungen^{63,93} nachgewiesen werden.



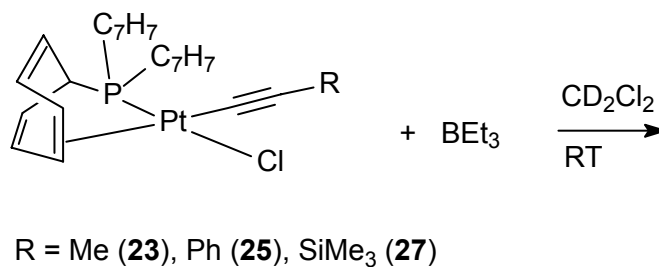
Schema 31: Mechanismus der 1,1-Organoborierung von Di(alkin-1-yl)platin(II)-Komplexen (Platina-2,4-cyclopentadien nur bei $R' = H$)

- 1.) Als Produkt der intermolekularen 1,1-Organoborierung einer der beiden Alkin-1-yl-Gruppen wird ein Alkin-1-yl(alkenyl)platin-Komplex erhalten, der über eine intramolekulare Umlagerung unter Wanderung der Alkinyl-Gruppe vom Platin zum Bor-Atom weiterreagiert, um das zweite zwitterionische Intermediat zu bilden. Kationische Platin(II)-Komplexe mit einem η^2 -koordinierten Alkinyl-Rest wurden bereits beschrieben⁹⁶⁻¹⁰⁰, sind aber, falls sich keine elektronegativen Substituenten an der $C\equiv C$ -Bindung befinden, sehr instabil. Dieses zwitterionische Intermediat ist der Vorgänger der Platina-2,4-cyclopentadiene^{44,45}, wenn $R' = H$. Bei $R' \neq H$ können zwei verschiedene Produkte entstehen. Durch Eliminierung von Dialkyl(alkin-1-yl)boran entsteht zum einen ein Platin(0)-Komplex, bei dem der Alkinyl-Ligand η^2 -gebunden ist. Zum anderen bildet sich durch eine oxidative C-C-Kupplung ein η^3 -Alkenyl(boryl)platin(0)-Komplex.
- 2.) Als Nebenprodukt tritt bei einer Nebenreaktion der ersten zwitterionischen Zwischenstufe ein Alkyl(alkin-1-yl)platin-Komplex auf, der allerdings nur bei $R' = Ph$ beobachtet werden konnte.

2.6.1. 1,1-Organoborierung der Alkin-1-yl(chloro)platin-Komplexe

Da das Hauptinteresse der Untersuchungen auf den Zwischenstufen der 1,1-Organoborierung lag, wurden Versuche mit Platin(II)-Komplexen unternommen, die nur eine Alkinyl-Gruppe enthalten.

Es wurden 1,1-Organoborierungsversuche in CD_2Cl_2 -Lösung mit einem Überschuss an BEt_3 bei RT in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt (Schema 32).



Schema 32: 1,1-Organoborierung der Alkin-1-yl(chloro)platin-Komplexe

1,1-Organoborierung von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-Me)$ (**23**)

Bei Versuchen zur 1,1-Organoborierung von **23** entstehen sehr viele Produkte. Nach einer halben Stunde bildet sich zu ca. 10 % ein Produkt **23A**, das im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei 96.2 ppm mit $^1J(^{195}Pt, ^{31}P) = 1665$ Hz erscheint. Möglicherweise handelt es sich um ein Nebenprodukt, bei dem eine Ethyl-Gruppe *trans* zum Phosphor-Atom steht und bei dem der Alkynyl-Rest nicht reagiert hat. Dieses Zwischenprodukt ist aber nur kurzzeitig zu beobachten. Nach einem Tag zeigen sich drei neue Produkte im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum: bei 105.4 ppm mit $^1J(^{195}Pt, ^{31}P) = 3917$ Hz erscheint ein Signal für **23B**. Das Molekül **23C** hat eine Resonanz bei 89.7 ppm mit $^1J(^{195}Pt, ^{31}P) = 4572$ Hz und **23D** bei 71.7 ppm mit $^1J(^{195}Pt, ^{31}P) = 4747$ Hz. Anschließend bildet sich ein weiteres Produkt **23E** mit einem ^{31}P -NMR-Signal bei 68.3 ppm mit $^1J(^{195}Pt, ^{31}P) = 5042$ Hz. Bei hohem Feld entsteht ein Signal für **23F**, das bei 21.2 ppm mit $^1J(^{195}Pt, ^{31}P) = 2567$ Hz erscheint. Das weist darauf hin, dass in **23F** zwei Phosphane am Platin angeordnet sind, die nicht als Chelat gebunden sind. Allerdings sind diese Singulets wesentlich kleiner als die ^{195}Pt -Satelliten des Eduktes. Das veranschaulicht, wie wenig umgesetzt wird und wie viele Produkte gebildet werden. Diese Produkte ließen sich daher nicht charakterisieren; die $^{31}P\{^1H\}$ - und $^{195}Pt\{^1H\}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 25 angegeben.

Tabelle 25

NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe **23A–F**

| Verbindung | 23A ^{a,b} | 23B ^{a,b} | 23C ^{a,b} | 23D ^{a,b} | 23E ^{a,b} | 23F ^{a,b} |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| ^{31}P -NMR ^b | 96.2 s {1665.3} | 105.4 s {3916.8} | 89.7 s {4572.4} | 71.7 s {4747.4} | 68.3 s {5042.7} | 21.2 s {2567.1} |
| ^{195}Pt -NMR ^b | n.b. | 506.5 d [3916.8] | -186.9 d [4572.4] | n.b. | n.b. | n.b. |

^a Messung in CD_2Cl_2 bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten [$^nJ(^{31}P, X)$] und $\{^nJ(^{195}Pt, X)\}$ in Hz

1,1-Organoborierung von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-Ph)$ (**25**)

Die 1,1-Organoborierung der Alkin-1-yl(chloro)platin-Komplexe des Phosphans verläuft sehr zögerlich. Bei der Reaktion von **25** (mit Phenyl als Rest am Alkinyl-Substituenten) mit Triethylboran erfolgt eine erste Produktbildung nach 2 Monaten. Es sind zwei sehr kleine Signale bei 105.3 ppm (**25A**) und 21.9 ppm (**25B**) im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Der $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$ -Wert von **25A** ist 3912.8 Hz groß. Das Molekül **25B** ähnelt **23F**, das keinen zweizähnigen Phosphan-Liganden besitzt, denn die chemische Verschiebung von ca. 22 ppm im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ist sehr charakteristisch. Die dazugehörigen ^{195}Pt -Satelliten haben eine 2526.7 Hz große $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$ -Kopplungskonstante. Nach einem halben Jahr wird **25B** schließlich das Hauptprodukt, aber es ist immer noch sehr viel Edukt vorhanden. Trotzdem bilden sich allmählich zwei neue Produkte **25C** und **25D**. Die Resonanz von **25C** erscheint bei 89.7 ppm mit $^1J(^{195}Pt, ^{31}P) = 4570.0$ Hz und die von **25D** ist bei 70.6 ppm mit $^1J(^{195}Pt, ^{31}P) = 4805.1$ Hz zu finden. Nach einem Jahr ist **25B** das Hauptprodukt, **25A** und **25D** die beiden Nebenprodukte und das Signal für **25C** erscheint immer noch als kleinstes hinter dem Edukt. In Tabelle 26 sind die Daten der NMR-spektroskopischen Untersuchung zusammengefasst.

Tabelle 26

 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe **25A–D**

| Verbindung | 25A ^{a,b} | 25B ^{a,b} | 25C ^{a,b} | 25D ^{a,b} |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| ^{31}P -NMR ^b | 105.3 s {3912.8} | 21.9 s {2526.7} | 89.7 s {4570.0} | 70.6 s {4805.1} |
| ^{195}Pt -NMR ^b | 507.0 d [3912.8] | 109.3 t [2526.7] | -187.2 d [4570.0] | 264.0 d [4805.1] |

^a Messung in CD_2Cl_2 bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten [$^nJ(^{31}P, X)$] und $\{^nJ(^{195}Pt, X)\}$ in Hz

1,1-Organoborierung von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-SiMe_3)$ (**27**)

Bei den Versuchen zur 1,1-Organoborierung von **27** mit BEt_3 bei RT liegt nach zwei Monaten Reaktionszeit weiterhin über 70 % Edukt vor. Es scheint, dass keine definierbare Reaktion stattfindet, da lediglich viele kleine Signale im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum auftreten. Vielmehr ist anzunehmen, dass es sich dabei um Zersetzungsprodukte handelt. Die chemischen Verschiebungen im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der entstandenen Verbindungen und deren $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$ -Kopplungskonstanten sind in Tabelle 27 angegeben. Nach insgesamt 1.5 Jahren sind noch ungefähr 30 % Edukt vorhanden und zusätzliche Produkte entstanden, die nicht identifiziert werden konnten.

Tabelle 27

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe **27A–F**

| Verbindung | 27A ^{a,b} | 27B ^{a,b} | 27C ^{a,b} | 27D ^{a,b} | 27E ^{a,b} | 27F ^{a,b,c} |
|----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| ^{31}P -NMR ^b | 90.9 s {3984} | 21.5 s {2545} | 94.7 s {3903} | 99.9 s {4253} | 65.2 s {5073} | 81.7 s {4667.5} |

^a Messung in CD_2Cl_2 bei 25 °C

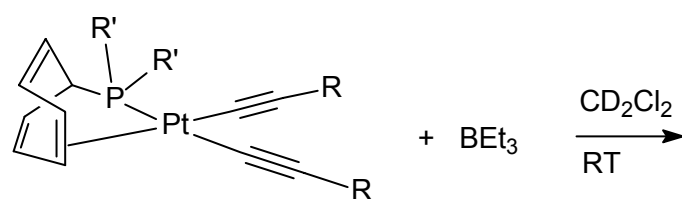
^b Kopplungskonstanten [$^nJ(^{31}P, X)$] und $\{^nJ(^{195}Pt, X)\}$ in Hz

^c $^{195}Pt\{^1H\}$ -NMR: 70.1 d [4667.5]

Ein möglicher Grund für das reaktionsträge Verhalten der Alkin-1-yl(chloro)platin-Komplexe ist möglicherweise der geringere *trans*-Einfluss der Olefin-Einheit im Vergleich zum Phosphor-Atom. Deshalb ist die Pt-C-Bindung des Alkinyl-Restes nicht so geschwächt wie bei einem Alkinyl-Rest, der *trans*-ständig zu einem Phosphor-Atom koordiniert ist, wie es bei den bereits untersuchten Diphosphan-Komplexen der Fall ist. Über eine 1,1-Organoborierungsreaktion von $(cod)Pt(C\equiv C-R)_2$ liegen keine Ergebnisse vor, so dass kein Vergleich angestellt werden kann.

2.6.2. 1,1-Organoborierung der Di(alkin-1-yl)platin-Komplexe

Da die Alkin-1-yl(chloro)platin-Komplexe sehr langsam oder gar nicht mit BEt_3 reagierten, wurden Versuche zur 1,1-Organoborierung von Di(alkin-1-yl)platin-Komplexen mit BEt_3 unternommen. Hier ist ein Alkynyl-Ligand *trans* zum Phosphor-Atom koordiniert, bei dem die Pt-C-Bindung durch den *trans*-Einfluss des Phosphors geschwächt ist. Deshalb müsste es leichter zum Bruch dieser Bindung kommen, was ein wichtiger Schritt bei der 1,1-Organoborierung ist. Die andere Alkynyl-Gruppe, die *trans*-ständig zur koordinierenden Olefin-Einheit angeordnet ist, dürfte nach den Ergebnissen von Kapitel 2.6.1. nur sehr langsam mit BEt_3 reagieren, so dass auf diesem Weg Zwischenprodukte beobachtet werden könnten. Es wurden verschiedene Di(alkin-1-yl)-Koordinationsverbindungen des Platins mit BEt_3 zur Reaktion gebracht (Schema 33).



$\text{R}' = \text{Ph}$; $\text{R} = \text{H}$ (**19**), Ph (**21**), SiMe_3 (**22**)

$\text{R}' = \text{C}_7\text{H}_7$; $\text{R} = \text{Ph}$ (**41**), SiMe_3 (**43**)

Schema 33: 1,1-Organoborierung der Di(alkin-1-yl)platin-Komplexe

Die einzelnen Reaktionen werden getrennt voneinander besprochen. Alle Versuche wurden in CD_2Cl_2 bei RT in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt, und die Umsetzungen wurden NMR-spektroskopisch verfolgt.

1,1-Organoborierung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-H})_2$ (**19**)

Die Umsetzung von **19** mit BEt_3 verläuft relativ langsam, aber wesentlich schneller als die 1,1-Organoborierung der Alkin-1-yl(chloro)platin(II)-Komplexe. Nach einer

Stunde bildet sich ein Produkt **19A**, das einen ^{31}P -Shift von 21.0 ppm mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 2621.7 \text{ Hz}$ besitzt. Innerhalb der nächsten 24 h entstehen dann mehrere Produkte, wie **19B** (71.8 ppm, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 1979.4 \text{ Hz}$), **19C** (87.4 ppm, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 4255.6 \text{ Hz}$) und **19D** (82.2 ppm, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 5334.8 \text{ Hz}$). Im NMR-Rohr nimmt die Konzentration der Lösung jedoch ab, da sich unlösliche Produkte bilden. Die Messbedingungen verschlechtern sich dadurch zunehmend. Am Ende ist nur noch ein Hauptprodukt unter vielen kleinen Signalen zu erkennen. Hier handelt es sich um Komplex **19D**, der im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von -49.8 ppm mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 5334.8 \text{ Hz}$ aufweist.

1,1-Organoborierung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2$ (**21**)

Bei dieser Reaktion wird der Ligand **3** am Platin zur Untersuchung der 1,1-Organoborierungsreaktion verwendet. Die Bildung von **21A** erfolgt in den ersten 15 min der Reaktion, wobei ein ^{31}P -NMR-Signal bei 92.0 ppm mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 1899.6 \text{ Hz}$ erscheint. Im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei 286.2 ppm zu finden.

Nach 2 h Reaktionszeit ist fast kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden, und nach weiteren 3 h liegen zwei neue Produkte vor, **21B** und **21C**. Das Signal für **21B** hat eine $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von 3360.8 Hz und liegt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 106.7 ppm. Mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 4231.5 \text{ Hz}$ besitzt **21C** eine weitaus größere Kopplungskonstante als **21B**, welches im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 92.4 ppm auftritt.

Nach einiger Zeit erscheinen zwei neue Signale bei 96.6 ppm und bei 96.3 ppm. Die Resonanz bei $\delta = 96.6$ besitzt zwei Paar ^{195}Pt -Satelliten mit 2349.7 Hz und mit 4200.5 Hz. Allerdings entspricht das Intensitätsverhältnis von Singulett zu den Satelliten nicht der Erwartung (1:4:1), was bedeutet, dass sich von zwei Verbindungen die chemischen Verschiebungen zufällig überlagern. Im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Dubletts (mit den jeweiligen Kopplungskonstanten), die nicht miteinander koppeln, zu sehen. Demzufolge ist anzunehmen, dass sich zwei verschiedene Phosphor-Signale **21D** und **21E** bei 96.6 ppm befinden. Das andere Produkt, **21F**, erscheint bei $\delta^{31}\text{P} = 96.3$ mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 4082.5 \text{ Hz}$. Monate

später erscheint ein neues Produkt **21G** mit $\delta^{31}\text{P} = 99.7$ und $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 2471.9$ Hz. Dieser Wert wird im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 33.5 ppm wieder gefunden. In Tabelle 28 sind für **21A–G** die Werte der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen angegeben.

Tabelle 28

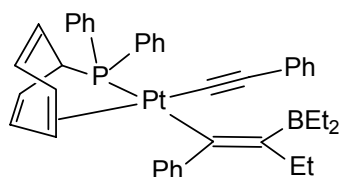
^{31}P - und ^{195}Pt -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe **21A–G**

| Verbindung | 21A | 21B | 21C | 21D | 21E | 21F | 21G |
|---------------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| ^{31}P -NMR ^{a,b} | 92.0 s {1899.6} | 106.7 s {3360.8} | 92.4 s {4231.5} | 96.6 s {2349.7} | 96.6 s {4200.5} | 96.3 s {4082.5} | 99.7 s {2471.9} |
| ^{195}Pt -NMR ^{a,b} | 286.2 d [1899.6] | n.b. | n.b. | 91.8 d [2349.7] | 60.9 d [4200.5] | 63.7 d [4082.5] | 33.5 d [2471.9] |

^a Messung in CD_2Cl_2 bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten [$^nJ(^{31}\text{P}, \text{X})$] und [$^nJ(^{195}\text{Pt}, \text{X})$] in Hz

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 17) sind für **21A** zwei Signale im Alkin-Bereich (100.7 ppm mit $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 13.2$ Hz, 114.8 ppm mit $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 1.7$ Hz) und zwei im Alken-Bereich zu finden. Davon ist eines ein scharfes Dublett bei 159.9 ppm ($^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 121.3$ Hz). Das andere erscheint bei 153.0 ppm und ist sehr breit, da hier der Diethylboryl-Rest sitzt. Dies könnte ein Molekül sein, das *trans* zum Phosphor-Atom 1,1-organoboriert wurde (Schema 34). Zum einen sprechen die Kopplungskonstanten dafür, dass der Alkenyl-Ligand *trans*-ständig zum Phosphor-Atom steht, zum anderen haben die 1,1-Organoborierungsversuche von Kapitel 2.6.1. gezeigt, dass der Alkinyl-Substituent, welcher *cis* zum Phosphor-Atom steht, sehr wenig reaktiv ist. Da insgesamt vier Phenyl-Gruppen im Molekül vorhanden sind, können diese Resonanzen nicht zugeordnet werden, bis auf das Ipso-Kohlenstoff-Atom der Phenyl-Gruppe, die am Alken gebunden ist (150.6 ppm, $d^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3.7$ Hz).



Schema 34: 1,1-Organoborierungsprodukt **21A**

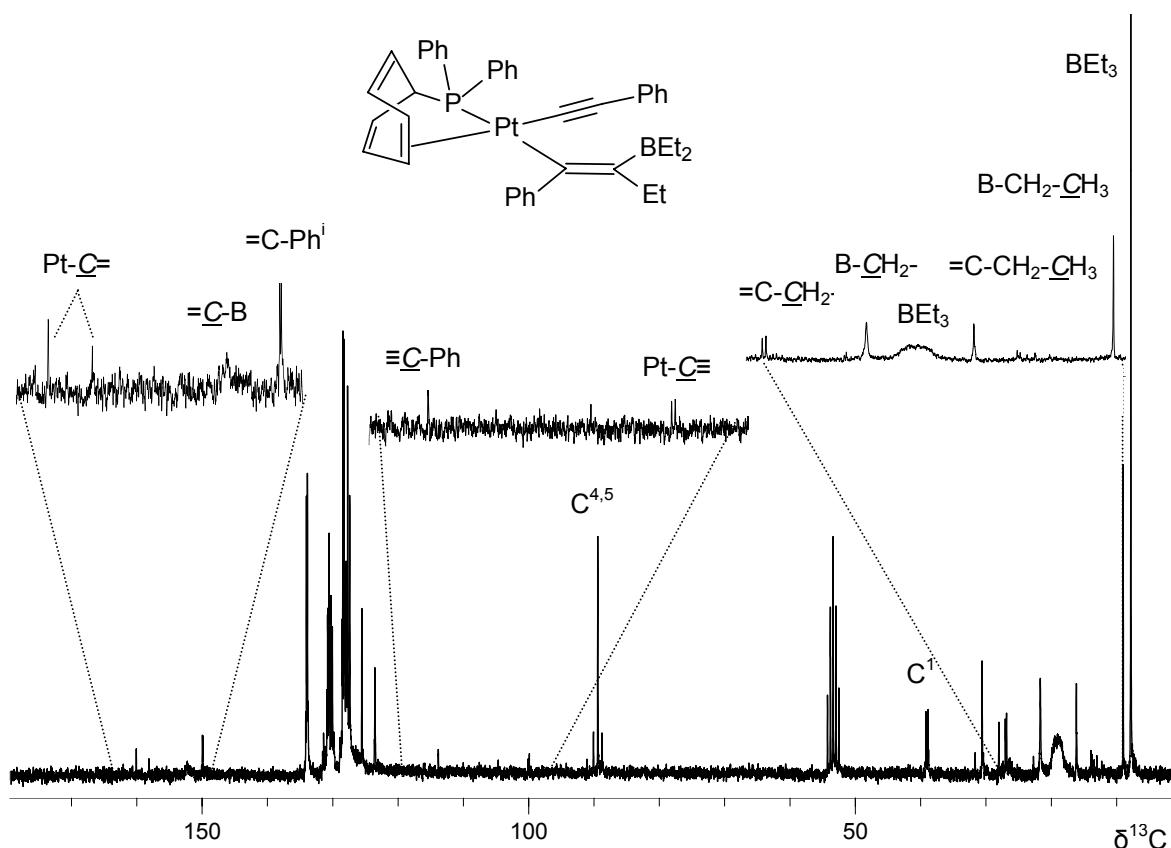


Abb. 17: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **21A**

Bei 27.6 ppm ($^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12.1$ Hz, $^3J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}) = 70.2$ Hz) tritt die Resonanz für die CH_2 -Einheit der Ethyl-Gruppe auf, bei 16.8 ppm ist das Singulett für die Methyl-Gruppe des Ethyl-Restes am Alken zu erkennen. Die beiden Ethyl-Gruppen am Bor liefern ein breites Signal bei 22.4 ppm und eines bei 9.7 ppm. In Tabelle 29 sind die NMR-Daten von **21A** angegeben.

Mithilfe der chemischen Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und im ^{195}Pt -NMR-Spektrum kann für Verbindung **21D** ein Strukturvorschlag gemacht werden. Die Daten sprechen dafür, dass *trans* zum Phosphor-Atom eine Ethyl-Gruppe am Platin koordiniert. Die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante würde ebenfalls zu diesem Strukturtyp passen, denn sie ist kleiner als 2500 Hz.

Die Komplexe mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten größer als 4000 Hz (**21E** und **21F**) könnten für eine $\text{Pt}(0)$ -Spezies sprechen, bei der eine Alkynyl- oder Alkenyl-Gruppe side-on gebunden ist, wie sie bei den Diphosphanplatin-Komplexen beobachtet wurden.

Strukturvorschläge für **21D**, **21E** und **21F** sind in Schema 35 abgebildet.

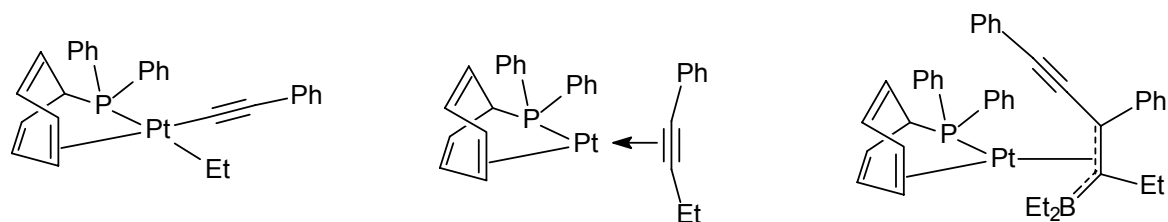

Schema 35: Strukturvorschläge für **21D**, **21E** und **21F**

Tabelle 29

 NMR-spektroskopische Charakterisierung des Komplexes **21A**

| 21A^{a,b} | ¹³C-NMR^b | ³¹P-NMR^b | ¹⁹⁵Pt-NMR^b |
|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|
| C ¹ | 39.7 d [13.2] | 92.0 s {1899.6} | 286.2 d [1899.6] |
| C ^{4,5} | 90.1 s {82.6} | | |
| Pt-C≡- | 100.7 d [13.2] | | |
| ≡C-Ph | 114.8 d [1.7] | | |
| Pt-C= | 159.9 d [121] | | |
| =C-B | 153.0 br | | |
| =C-C(Ph ⁱ) | 150.6 d [3.7] | | |
| =C-CH ₂ - | 27.6 d [12.1] {70.2} | | |
| =C-C-CH ₃ | 16.8 s | | |
| B-CH ₂ - | 22.4 br | | |
| B-C-CH ₃ | 9.7 s | | |

^a Messung in CD₂Cl₂ bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten [ⁿJ(³¹P,X)] und {ⁿJ(¹⁹⁵Pt,X)} in Hz

1,1-Organoborierung von [(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]Pt(C≡C-Ph)₂ (**41**)

Bei der Umsetzung von [(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]Pt(C≡C-Ph)₂ (**41**) mit BEt₃ konnten wieder mehrere Produkte und Produktumwandlungen NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Besonderes Gewicht lag hierbei auf der Suche nach einem zu **21A** analogen Produkt. In Anbetracht der vorherigen Ergebnisse müsste ein solches Derivat bei ungefähr 97 ppm mit ¹J(¹⁹⁵Pt,³¹P) ≈ 1800 Hz erwartet werden, denn die entsprechenden Koordinationsverbindungen mit **1** besitzen kleinere ¹J(¹⁹⁵Pt,³¹P)-Kopplungskonstanten als die mit **3** und ihre ³¹P-NMR-Signale sind um ca. 5 ppm zu höherem Feld verschoben. Nach 20 min Reaktionszeit sind schon

zwei Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungs-konstanten unter 2000 Hz zu erkennen. Für das Zwischenprodukt **41A** liegt das Singulett bei 97.9 ppm mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 1791.3$ Hz. Das kleinere Singulett steht für **41B** und erscheint bei 97.4 ppm mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 1830.7$ Hz. Für die beiden Produkte erscheinen Dubletts im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, bei 162.5 ppm mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 1830.7$ Hz und bei 269.9 ppm mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 1791.3$ Hz. Nach 2 h ist kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden. Die Verbindung **41A** wandelt sich komplett in **41B** um und es erscheinen zwei neue Produkte **41C** und **41D**, die ^{31}P -NMR-Signale bei 99.5 ppm und 99.1 ppm zeigen und viel größere $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Werte besitzen (3981.3 Hz und 4009.1 Hz). Nach 6 Wochen ist auch Verbindung **41B** nicht mehr zu detektieren. Die Hauptbestandteile dieser Lösung sind nun **41C**, **41D** und zwei neue Produkte **41E** und **41F**. Dabei besitzt das Signal für **41E** mit $\delta^{31}\text{P} = 72.7$ den größten Wert für $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 4805.5$ Hz. Das ^{31}P -NMR-Signal von **41F** erscheint bei hohem Feld ($\delta = 20.7$), was darauf hindeutet, dass zwei Phosphan-Liganden einzähnig gebunden sind. Im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen die Dubletts für **41C** bei 55.1 ppm, für **41D** bei 46.1 ppm und für **41E** bei 202.9 ppm. Die Resonanzen der Verbindungen **41C** und **41D** ähneln sich sehr, weshalb anzunehmen ist, dass es sich um Isomere handelt.

Für **41A** und **41B** konnten die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten interpretiert werden. Die beiden Moleküle sind sich sehr ähnlich, denn ihre Resonanzen unterscheiden sich nur geringfügig in der ^{31}P -chemischen Verschiebung und haben annähernd gleich große $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Werte. Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum besitzen sie fast identische Signale. Demnach müsste es sich um zwei Isomere handeln, wobei sich **41A** in **41B** umwandelt und weiter zu **41C** und **41D** reagiert, die sich schließlich zu **41F** umsetzen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Resonanzen im Alkin- und zwei im Alken-Bereich zu finden. Die Signale der beiden Alkinkohlenstoff-Atome haben kleine $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten und müssten somit *cis* zum Phosphor-Atom koordiniert sein. Im Alkenbereich sind die Signale auch mit denen der Verbindung **21A** zu vergleichen. Das sp^2 -hybridisierte C-Atom am Platin hat eine große $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante, das andere erscheint als sehr breites Signal. Das Signal für das Phenyl-ipso-Kohlenstoff-Atom ist hier ebenfalls sehr gut erkennbar. Es zeigt eine $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante von ungefähr 3 Hz bei ca. 153 ppm. Allerdings ist es in diesem Fall schwierig, die

Ethyl-Gruppen zu charakterisieren. In Tabelle 30 sind die NMR-Daten der Verbindungen **41A–F** angegeben, und in Abbildung 18 sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gezeigt.

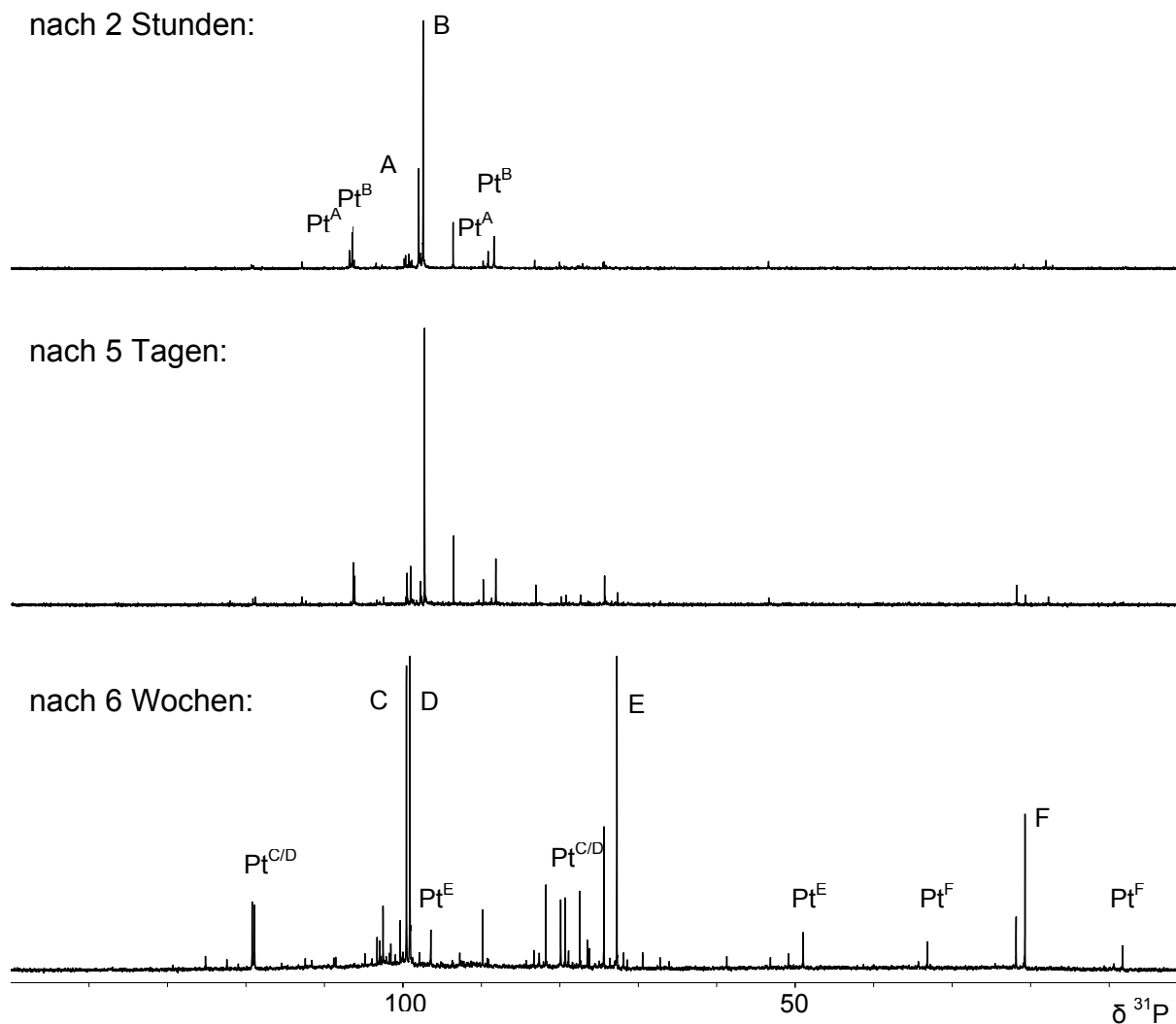


Abb. 18: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2$ (**41**) mit BET_3

Tabelle 30

 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe **41A-F**

| Verbind. | 41A^a | 41B^a | 41C^a | 41D^a | 41E^a | 41F^a |
|---|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| ¹³C-NMR^b | | | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Pt-C≡ | 100.3 d [13.3] | 101.4 d [13.6] | | | | |
| ≡C-Ph | 114.3 d [1.7] | 113.5 d [1.5] | | | | |
| Pt-C= | 161.7 d [119.3] | 160.7 d [120.1] | | | | |
| =C-B | 153.9 br | 152.7 br | | | | |
| =C-Ph ⁱ | 150.3 d [3.8] | 149.4 d [3.0] | | | | |
| =C-CH ₂ - | 26.7 d [38.1] | | | | | |
| =C-C-CH ₃ | | 17.6 s | | | | |
| B-CH ₂ - | | | | | | |
| B-C-CH ₃ | | 15.5 br | | | | |
| ³¹P-NMR^b | 97.9 s {1791.3} | 97.4 s {1830.7} | 99.5 s {3981.3} | 99.1 s {4009.1} | 72.7 s {4805.5} | 20.7 s {2523.7} |
| ¹⁹⁵Pt-NMR^b | 269.9 d [1791.3] | 162.5 d [1830.7] | 55.1 d [3981.3] | 46.1 d [4009.1] | 202.9 d [4805.5] | n.b. |

^a Messung in CD₂Cl₂ bei 25 °C

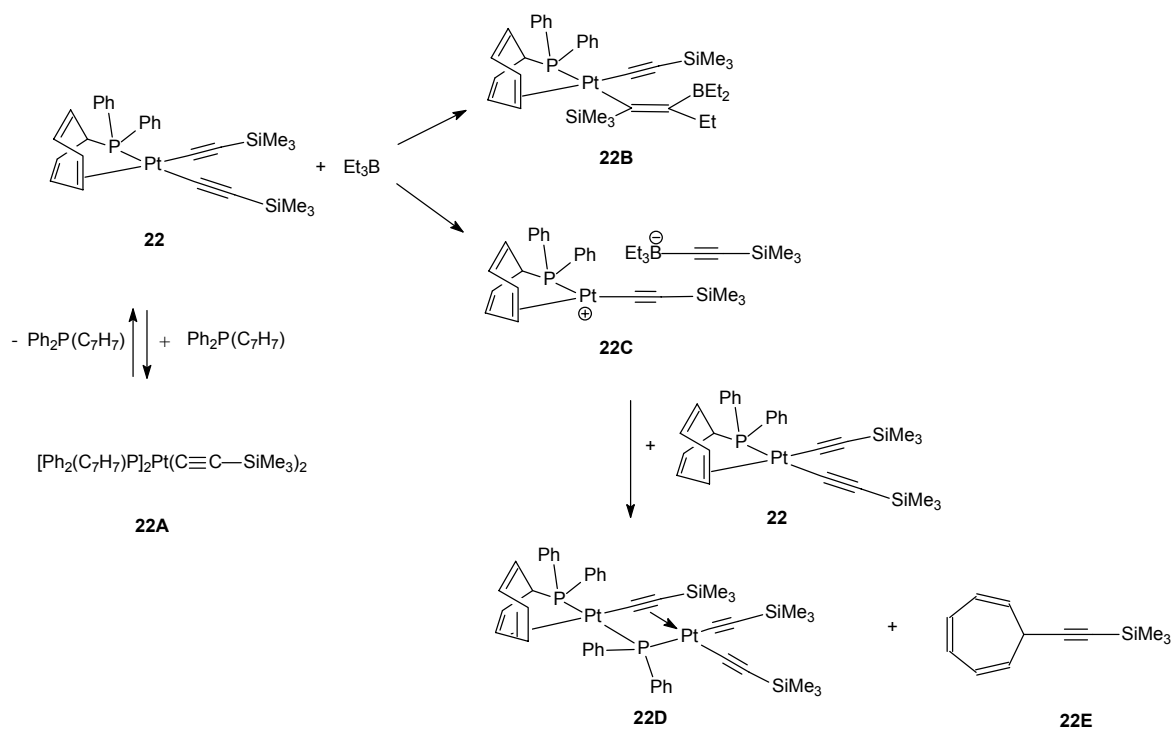
^b Kopplungskonstanten [ⁿJ(³¹P,X)] und {ⁿJ(¹⁹⁵Pt,X)} in Hz

1,1-Organoborierung von [Ph₂P(η²-C₇H₇)]Pt(C≡C-SiMe₃)₂ (**22**)

Bei der 1,1-Organoborierung von **22** lässt sich der Reaktionsverlauf am besten über die ³¹P{¹H}-, ²⁹Si{¹H}- und ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgen. Es werden dabei hauptsächlich zwei Reaktionswege beobachtet (Schema 36).

Zuerst wandelt sich ein Teil von **22** in ein Produkt um, das zwei einzähnig gebundene Phosphane enthält (**22A**), ein anderer Teil reagiert mit BEt₃ zu **22B**. Parallel dazu entsteht **22C**, das weiter zu **22D** und **22E** reagiert, wobei das Molekül **22E** schon bekannt ist. Während des Reaktionsverlaufs werden ³¹P{¹H}-NMR-Spektren aufgenommen. Das Signal bei δ = 99.7 (**22**) wird kleiner, und es erscheinen nach 10 min drei neue Singulets bei δ = 17.6 (**22A**), δ = 91.7 (**22B**) und δ = 89.9 (**22C**). Das Signal der Verbindung **22B** hat ¹⁹⁵Pt-Satelliten mit einer Kopplung von 1848.0 Hz und **22C** besitzt eine große ¹J(¹⁹⁵Pt,³¹P)-

Kopplungskonstante von 4161.3 Hz. Nach drei Tagen sind im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Verbindungen **22** und **22A** (●) zu gleichen Teilen enthalten. Die Koordinationsverbindungen **22B** und **22C** sind verschwunden, aber ein neuer Komplex **22D** hat sich gebildet.



Schema 36: 1,1-Organoborierung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$ (**22**) mit BEt_3

Für **22D** erscheinen zwei Dubletts (★) mit der gleichen $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von 336.7 Hz im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 19). Das heißt, dass zwei unterschiedliche Phosphane im Molekül vorhanden sind, die miteinander koppeln. Das eine Dublett tritt bei 19.9 ppm, das andere bei -56.9 ppm auf. Das zu hohem Feld verschobene Signal weist darauf hin, dass sich das Phosphan verändert hat, da es bei einer untypischen chemischen Verschiebung erscheint.

Es kann demnach angenommen werden, dass es sich bei **22D** um einen Phosphanido-Liganden handelt, was auch die Bildung von **22E** erklären würde. Zu jedem Phosphor-Signal gibt es zwei ^{195}Pt -Satelliten (◇), da es sich um einen

zweikernigen Komplex handelt. Beim hochfeldverschobenen Singulett sind $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 1725.1 Hz und 3564.7 Hz zu erkennen; beide Kopplungskonstanten sind sehr groß. Deshalb muss es sich beide Male um eine $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante handeln. Bei diesem Signal sind die verschiedenen Aufspaltungsmuster der vier Isotopomeren sehr gut auszumachen. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist so gut, dass auch das ddd (Δ) erkennbar ist, welches für das Isotopomer mit zwei ^{195}Pt -Kernen in einem Molekül steht. Das andere Signal hat eine große (2246.5 Hz) und eine kleine Kopplung von 9.5 Hz. Bei letzterer handelt es sich um eine $^3J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante, wobei die beiden Phosphor-Atome *cis*-ständig zueinander angeordnet sind.

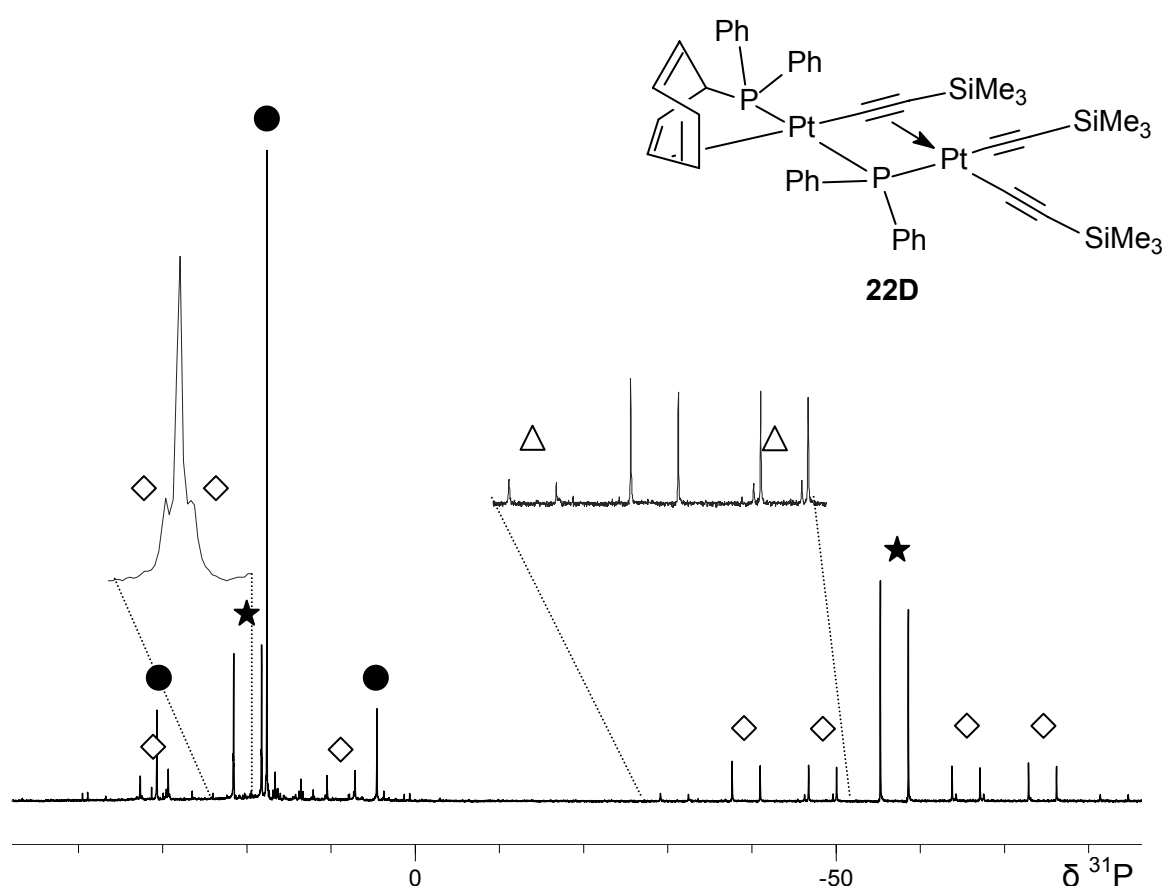


Abb. 19: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$ (**22**) mit BEt_3

Für das Molekül **22D** sind im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzen für die beiden Platin-Atome zu finden. Das eine duplizierte Dublett liegt bei -27.6 ppm (\star), das andere bei 160.0 ppm (\star). Das Signal bei -27.6 ppm hat eine

kleine $^3J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ - und eine große $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante (9.5 Hz, 3564.7 Hz). Über die Signale des zweiten Isotopomers (Δ) kann die $^2J(^{195}\text{Pt}, ^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstante bestimmt werden, die 1498.2 Hz beträgt. Das Signal bei 160.0 ppm wirkt komplizierter, da das duplizierte Dublett zwei große Aufspaltungen zeigt. Durch das zweite Isotopomer (Δ) wirkt das Spinsystem wesentlich komplexer als bei dem anderen. Hier wird auch wieder $^2J(^{195}\text{Pt}, ^{195}\text{Pt}) = 1498.2$ Hz gefunden (Abbildung 20). Das Dublett der Verbindung **22B** (\bullet) ist auch in Abbildung 20 zu erkennen. Hier beträgt die Spinkopplung 2645.7 Hz.

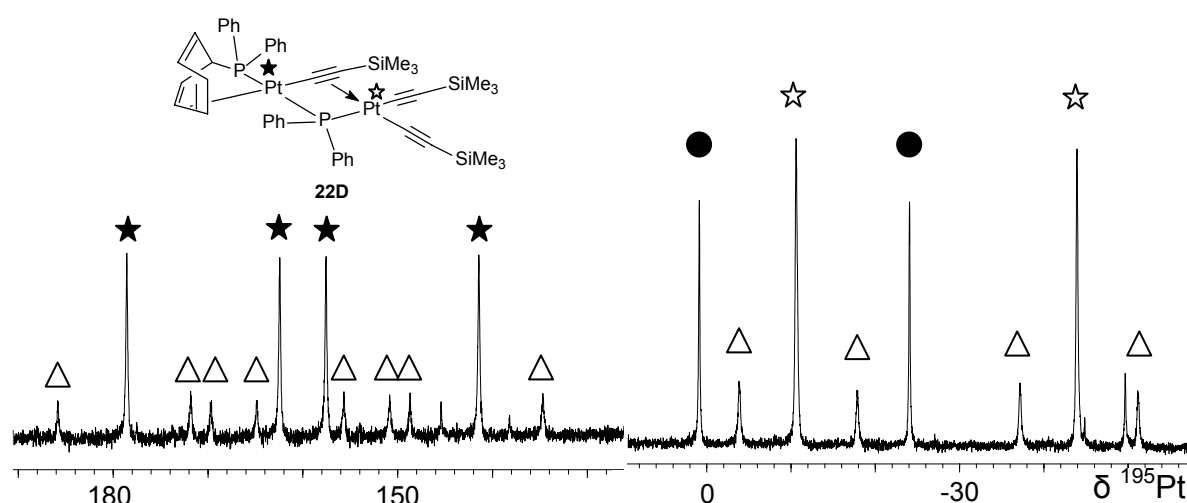
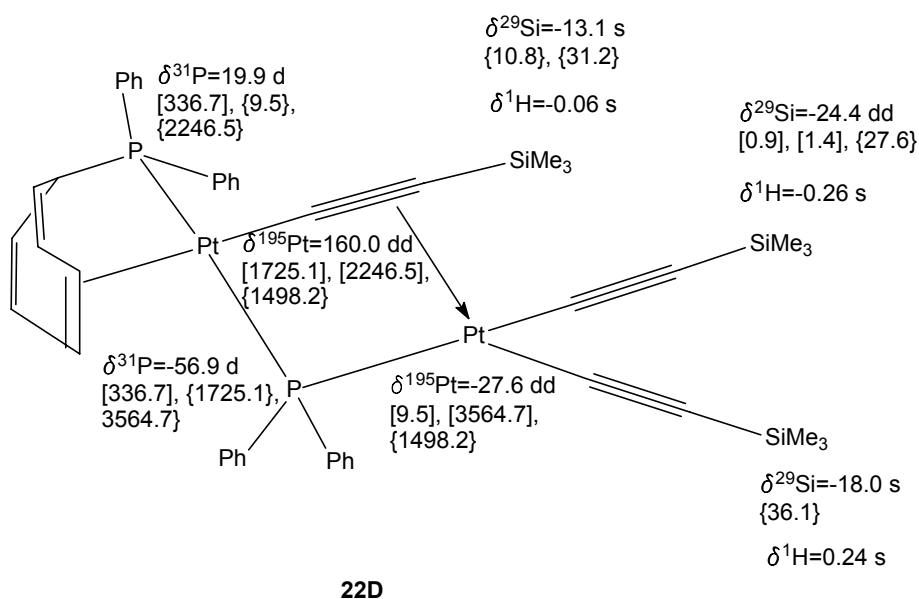


Abb. 20: Ausschnitte aus dem $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$ (**22**) mit BEt_3

Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt verschiedene Signale. Für **22** sind zwei Dubletts (s. Kapitel 2.4.1.) und für **22A** ein Triplett bei -24.1 ppm ($^3J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si}) = 1.2$ Hz, $^4J(^{195}\text{Pt}, ^{29}\text{Si}) = 25.5$ Hz) zu erkennen. Im Verlauf der Reaktion werden die Dubletts für **22B** bei -21.6 ppm und bei -11.9 ppm sichtbar. Die Resonanz bei hohem Feld steht für die Silyl-Gruppe am Alkinyl-Liganden, welche *cis*-ständig zum Phosphor-Atom steht, denn diese Kopplung beträgt nur 0.7 Hz. Der andere Silyl-Substituent, der am sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff hängt, hat ein Signal mit $^3J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si}) = 7.9$ Hz. Für Verbindung **22C** konnte kein Signal identifiziert werden. Nachdem **22D** bei den anderen Spektren beobachtet wurde, konnten auch im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Signale für dieses Produkt zugeordnet werden. Bei -13.1 ppm ist eine Resonanz mit zwei ^{195}Pt -Satelliten zu erkennen. Ein $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{29}\text{Si})$ -Wert beträgt 10.8 Hz, der andere 31.2 Hz. Dieses

Singulett steht für die Trimethylsilyl-Einheit, welche am Alkynyl-Liganden hängt, der mit beiden Platinzentren in Wechselwirkung steht. Deshalb sind zwei ^{195}Pt -Satelliten und keine $^nJ(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplungskonstante zu erkennen, da der ^{31}P -Kern *cis* dazu steht. Auch die chemische Verschiebung ($\delta^{29}\text{Si}$) dieser Gruppe spricht für einen Silyl-Rest, der weder an einem sp^2 - noch an einem sp -hybridisierten C-Atom gebunden ist. Die anderen beiden Silyl-Substituenten werden bei $\delta^{29}\text{Si} = -24.4$ als dupliziertes Dublett und bei -18.0 ppm als Singulett mit ^{195}Pt -Satelliten von 36.1 Hz gemessen. Dabei entspricht das Dublett bei tiefem Feld dem *cis*-ständigen Substituenten und das dd dem *trans*-ständigen. Bei -18.2 ppm erscheint ein Singulett für **22E**.

Der Bereich der Trimethylsilyl-Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum zeigt wie das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verschiedene Signale. Um die Signale den jeweiligen Silyl-Gruppen zuordnen zu können, wurde ein gHSQC-Spektrum (Abb. 21) aufgenommen. Dabei lässt sich erkennen, dass das Singulett bei $\delta = -0.36$ zur Verbindung **22A** gehört. Drei Signale für die Trimethylsilyl-Gruppen von **22D** entsprechen den Resonanzen des $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums. Dabei liegen die Protonen der Silyl-Reste im ^1H -NMR-Spektrum bei -0.06 ppm, bei 0.24 ppm und bei -0.26 ppm. Die Trimethylsilyl-Gruppen der Verbindung **22E** erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum bei 0.16 ppm. In Schema 37 sind die Werte der NMR-Signale am Molekül abgebildet.



Schema 37: Daten der NMR-spektroskopischen Untersuchung von **22D**

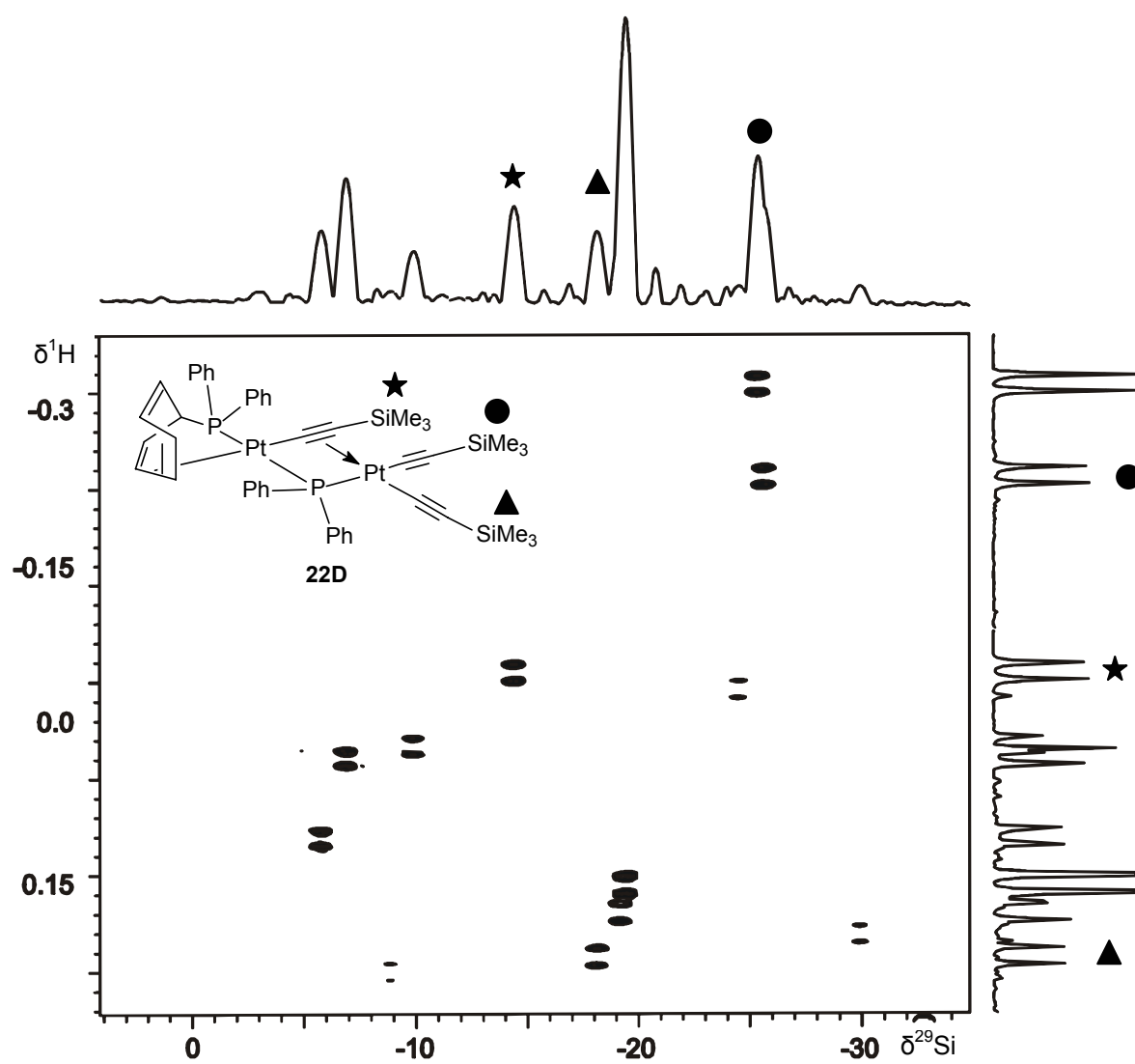


Abb. 21: gHSQC-Spektrum von **22D**

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung sind in Tabelle 31 zusammengestellt.

Tabelle 31

 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe **22A–E**

| Verbindung | 22A^a | 22B^{a,c} | 22C^a | 22D^a | 22E^a |
|---|------------------------|--------------------------------------|------------------------|---|------------------------|
| ¹H-NMR^b | -0.36 s | n.b. | n.b. | -0.06 s 0.24 s -0.26 s | 0.16 s |
| ²⁹Si-NMR^b | -24.1 t [1.2] | -21.6 d [0.7] -11.9 d [7.6] | n.b. | -13.1 s {10.8} {31.2} -18.0 s {36.1} -24.4 dd [0.9] [1.4] {27.6} | -18.2 s |
| ³¹P-NMR^b | 17.6 s {2645.7} | 91.7 s {1848.0} | 89.9 s {4161.3} | 19.9 d [336.7] {9.5} {2246.5} -56.9 d [336.7] {1725.1} {3564.7} | - |
| ¹⁹⁵Pt-NMR^b | -219.7 t [2645.7] | n.b. | -29.5 d [4161.3] | -27.6 dd [9.5] [3564.7] {1498.2} 160.0 dd [1725.1] [2246.5] {1498.2} | - |

^a Messung in CD₂Cl₂ bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten [ⁿJ(³¹P,X)] und {ⁿJ(¹⁹⁵Pt,X)} in Hz

1,1-Organoborierung von [(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]Pt(C≡C-SiMe₃)₂ (**43**)

Zu Beginn der Reaktion von **43** mit BEt₃ entstehen zwei Produkte in geringer Menge. Das erste, **43A**, hat ein ³¹P-NMR-Signal bei 96.2 ppm mit ¹J(¹⁹⁵Pt, ³¹P) = 1754.1 Hz, das andere, **43B**, eines bei 97.0 ppm mit ¹J(¹⁹⁵Pt, ³¹P) = 1705.8 Hz. Außerdem wird **43** in **43C** umgewandelt, an welchem

zwei Phosphane koordinieren: $\delta = 19.8$ mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 2546.9$ Hz. Zur gleichen Zeit wird ein zweikerniger Komplex **43D** mit zwei ^{31}P -Signalen gebildet. Die eine ^{31}P -Resonanz liegt bei hohem Feld (42.5 ppm) mit $^nJ(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 22.9$ Hz. Da es sich um eine kleine Kopplung handelt, ist anzunehmen, dass die beiden Phosphane *cis*-ständig am Platin-Atom angeordnet sind. Es gibt zwei $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Werte von 460.9 Hz und 3248.9 Hz. Das andere Dublett liegt bei tiefem Feld (103.9 ppm) und hat die gleiche $^nJ(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante und zwei $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Werte von 85.2 Hz und 4800.8 Hz. In Tabelle 32 sind die beobachteten NMR-Daten der neuen Verbindungen angegeben.

Tabelle 32

 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe **43A–D**

| Verbindung | 43A ^{a,b} | 43B ^{a,b} | 43C ^{a,b} | 43D ^{a,b,c} |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---|
| ^{31}P-NMR^b | 96.2 s {1754.1} | 97.0 s {1705.8} | 19.8 s {2546.9} | 42.5 d [22.9] {460.9} {3248.9} 103.9 d [22.9] {85.2} {4800.8} |

^a Messung in CD₂Cl₂ bei 25 °C

^b Kopplungskonstanten [$^nJ(^{31}\text{P}, \text{X})$] und $\{^nJ(^{195}\text{Pt}, \text{X})\}$ in Hz

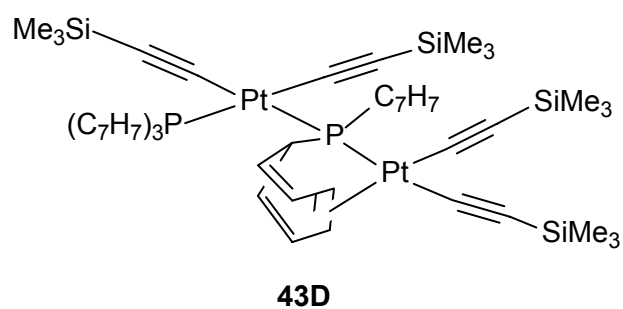
^c $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR: -270.6 ppm dd [460.9] [4800.8]

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: -25.0 ppm d [1.3], -20.9 ppm d [0.5], -24.3 ppm d [0.4], -18.0 ppm s {2.5}

Im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von **43** mit Triethylboran konnte nur eine Resonanz gefunden werden. Diese erscheint als dupliziertes Dublett bei -270.6 ppm mit $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Werten von 460.9 Hz und 4800.8 Hz. Die andere Resonanz liegt wohl in einem ganz anderen Bereich.

Neben anderen Signalen werden im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vier Resonanzen, die ungefähr die gleiche Intensität besitzen, gefunden. Sie liegen alle in dem Bereich, in welchem Alkin-1-yl-substituierte Silane zu finden sind. Drei Dubletts mit $^nJ(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si})$ -Werten von 1.3 Hz, 0.5 Hz und 0.4 Hz erscheinen bei -25.0 ppm, -20.9 ppm und -24.3 ppm. Ein Singulett bei -18.0 ppm besitzt ^{195}Pt -Satelliten von 2.5 Hz Größe. Das Signal bei -18.2 ppm steht wieder für C₇H₇-C≡C-SiMe₃, das wie bei der 1,1-Organoborierung von **22** gebildet wird.

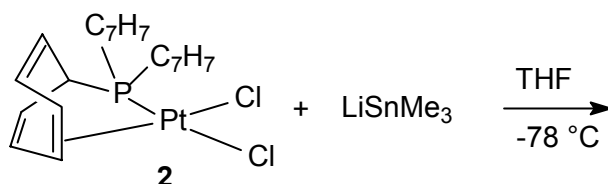
Für **43D** kann mithilfe der Ergebnisse von **22D** folgender Strukturvorschlag (Schema 38) gemacht werden. Der Unterschied besteht darin, dass die beiden Phosphor-Atome *cis*-ständig zueinander angeordnet sind und dass keine Alkynyl-Gruppe als zusätzlicher π -Ligand fungiert.



Schema 38: Strukturvorschlag für **43D**

2.7. Umsetzung von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl_2$ (**2**) mit $LiSnMe_3$

Die Koordinationsverbindungen des Cycloheptatrienylphosphans des Platins, die bereits besprochen wurden, enthalten mindestens vier Kerne mit $I = \frac{1}{2}$ (1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt), welche mit der Kernresonanzspektroskopie vermessen werden können. Um einen weiteren Halbspin-Kern, ^{119}Sn (nat. Häufigkeit: 8.6 %) bzw. ^{117}Sn (nat. Häufigkeit: 7.7 %), in das Molekül einzuführen, wurden Versuche unternommen, **2** mit $LiSnMe_3$ umzusetzen und NMR-spektroskopisch zu untersuchen (Schema 39).

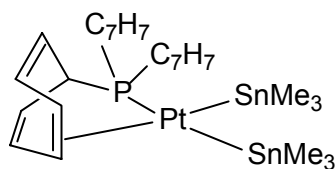


Schema 39: Umsetzung von **2** mit $LiSnMe_3$

Bei der Darstellung von $LiSnMe_3$ wird $ClSnMe_3$ in THF gelöst und mit einem Überschuss an Lithium (als geschnittene Folie) versetzt. Dabei färbt sich die Suspension dunkelgrün, und die Lösung kann filtriert und bei $-78\text{ }^{\circ}C$ mit **2** versetzt werden. Hierbei entstehen mehrere Verbindungen, die gleich in der THF-Lösung NMR-spektroskopisch vermessen wurden bzw. in CD_2Cl_2 aufgenommen und dann noch einmal vermessen wurden.

In der THF-Lösung tritt eine Verbindung **45** auf, die im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 156.4 ppm mit ^{195}Pt -Satelliten und zwei $^{117/119}Sn$ -Satelliten besitzt. Der $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$ -Wert ist 1960.4 Hz, und die beiden $^2J(^{119}Sn, ^{31}P)$ -Werte sind unterschiedlich groß: einer beträgt 1445.3 Hz, der andere 88.1 Hz. Dabei ist die Stannyl-Gruppe mit der großen Kopplung *trans* und die mit der kleinen Kopplungskonstante *cis* zum Phosphor-Atom angeordnet. Im $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Spektrum erscheinen die beiden Signale bei hohem Feld. Die Resonanz der *trans*-ständigen Stannyl-Gruppe liegt bei $\delta = -73.9$, die der *cis*-ständigen bei $\delta = -99.5$. Andere Kopplungskonstanten sind in diesem Spektrum nicht zu erkennen, da das

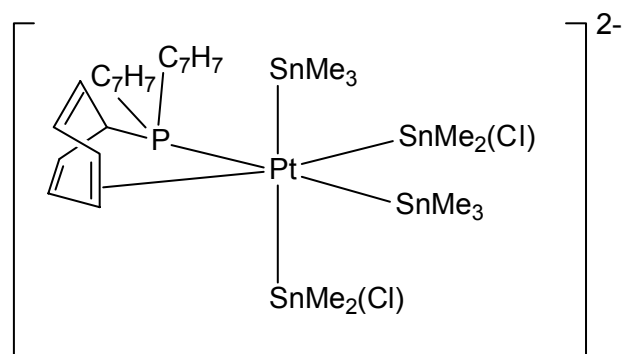
Signal-Rausch-Verhältnis nicht gut genug ist. Deshalb kann die Struktur von **45** nicht vollständig aufgeklärt werden. Ein Vorschlag, wie das Molekül den Erwartungen entsprechend aussehen könnte, wird in Schema 40 abgebildet.



Schema 40: Strukturvorschlag für **45**

Eine andere Verbindung (**46**) kann in der CD_2Cl_2 -Probe näher untersucht werden. Sie ist eine von mehreren Verbindungen, die bei der Reaktion von **2** mit LiSnMe_3 entstand, und ist deshalb interessant, weil sie laut NMR-Spektren einen Platin-, einen Phosphor- und vier chemisch nicht äquivalente Zinn-Kerne besitzt. Im Folgenden soll die Struktur von **46** diskutiert werden.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, das in Abbildung 22 gezeigt wird, erscheint ein Signal bei 44.8 ppm mit ^{195}Pt -Satelliten mit $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 1600.3$ Hz. Es sind außerdem $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten mit Kopplungskonstanten $^2J(^{119/117}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ zwischen 93.5 und 146.4 Hz (\blacktriangle/\triangle , \blacklozenge/\lozenge , \bullet/\circ) sowie solche mit $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ mit 1876.7 Hz (\star) und mit $^2J(^{117}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 1793.3$ Hz (\star) zu erkennen, wobei der Stannyl-Rest ($\text{Sn}\star$) wegen der großen Kopplungskonstante *trans* zum Phosphor-Atom stehen müsste. Die anderen drei Stannyl-Liganden mit den kleineren Kopplungskonstanten sind demnach *cis*-ständig zum Phosphor-Atom angeordnet. Über die chemische Verschiebung kann kein Rückschluss gezogen werden, ob das Phosphan als Chelat-Ligand vorliegt, denn $\delta^{31}\text{P}$ liegt mit 44.8 ppm genau zwischen den beiden Bereichen von 80–110 ppm für zweizählig gebundene Phosphane und ca. 20 ppm für einzählig gebundene. In Schema 41 wird eine Anordnung der Sn-Atome vorgeschlagen, wie sie am Platin koordinieren könnten.



Schema 41: Vorschlag zur Anordnung der Zinnatome bei **46**

Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind für diese Verbindung vier Dubletts mit den jeweils gleichen Kopplungskonstanten wie im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu finden. Hier sind zu jedem Dublett jeweils ein ^{195}Pt -Satellit und jeweils drei ^{117}Sn - und drei ^{119}Sn -Satelliten zu finden.

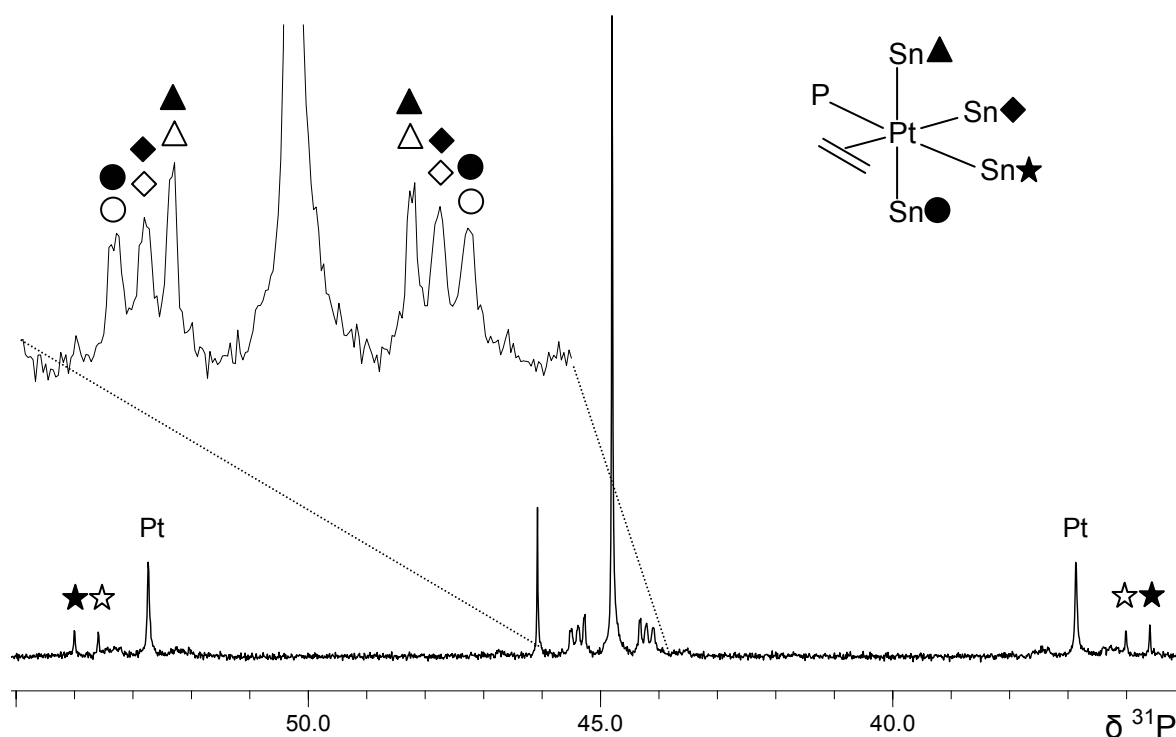


Abb. 22: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **46**

Demzufolge sind alle vier Stannyl-Gruppen in einem Molekül gebunden und so koordiniert, dass $^{117/119}\text{Sn}$ -Kerne untereinander und mit ^{31}P - und ^{195}Pt -Kernen

koppeln. Das vollständige $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 23 zu sehen. Dabei sind die Bereiche vergrößert, welche die vier Dubletts zeigen.

Das Signal (Sn▲) mit $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 97.9$ Hz erscheint bei -130.6 ppm und hat den größten $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn})$ -Wert (Pt▲) von 7567.4 Hz. Die Resonanz (Sn◆) bei $\delta = 130.0$ mit $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 120.3$ Hz hat ^{195}Pt -Satelliten (Pt◆) mit 3440.9 Hz. Bei 165.0 ppm erscheint das Dublett (Sn●) mit $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 146.4$ Hz. Die ^{195}Pt -Satelliten (Pt●) ergeben einen Wert von 4267.9 Hz. Das Signal (Sn★) mit $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 1876.7$ Hz, welches viel größer ist als die anderen drei, erscheint bei -108.9 ppm. Hier ist das Zinn-Atom *trans*-ständig zum Phosphor-Atom angeordnet. Auch der $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn})$ -Wert (Pt★) ist mit 6233.6 Hz sehr groß. Die beiden Stannyl-Liganden, deren Signale zu hohem Feld verschoben sind, haben beide doppelt so große $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn})$ -Werte im Vergleich zu den Stannyl-Gruppen mit ^{119}Sn -Resonanzen bei tiefem Feld.

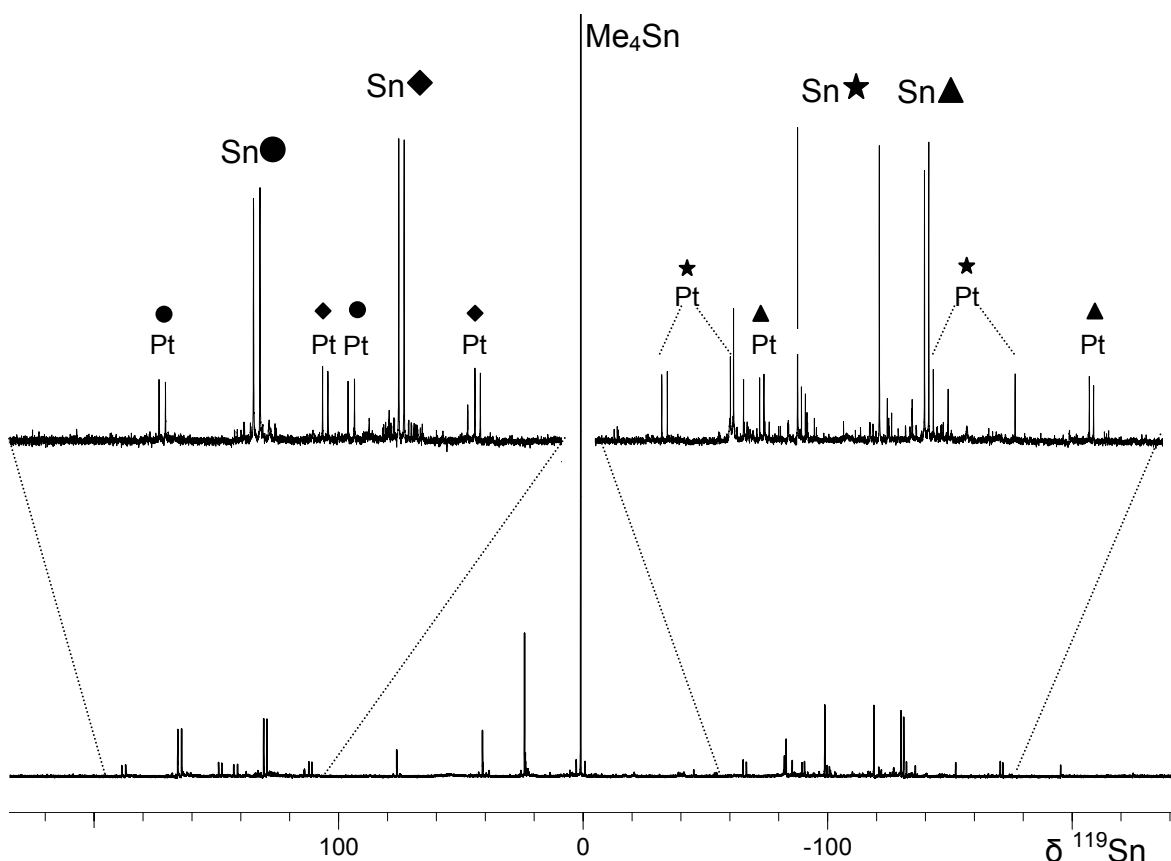


Abb. 23: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **46**

In den nächsten Abbildungen (24–27) sind die Bereiche der einzelnen Dubletts des ^{119}Sn -NMR-Spektrums so vergrößert, dass alle Satelliten betrachtet werden können. Diese Resonanzen bestehen nämlich aus mehreren übereinander gelagerten Signalen für die verschiedenen Isotopomere, die in diesem Spektrum zu erkennen sind. Dabei sind die ^{117}Sn - und die ^{119}Sn -Satelliten folgendermaßen gekennzeichnet: Die symmetrischen ^{117}Sn -Satelliten sind durch leere Symbole (\diamond , \star , \triangle , \circ) markiert und die unsymmetrischen ^{119}Sn -Satelliten durch die gefüllten (\blacklozenge , \star , \blacktriangle , \bullet). In Abbildung 23 hat jede der vier Stannyl-Gruppen ein eigenes Zeichen erhalten, welches in den nächsten Abbildungen wieder vorkommt, weil die Kopplungen zu diesen Stannyl-Gruppen mit den dazugehörigen Zeichen markiert sind.

In Abbildung 24 ist der Ausschnitt des Signals ($\text{Sn}\bullet$) bei 165.0 ppm gezeigt. Es besitzt zwei ^{117}Sn -Satelliten mit kleinen Kopplungskonstanten von 411.2 (\star) und 731.8 Hz (\diamond) und den ^{119}Sn -Satelliten von 431.4 (\star) und 765.7 Hz (\blacklozenge).

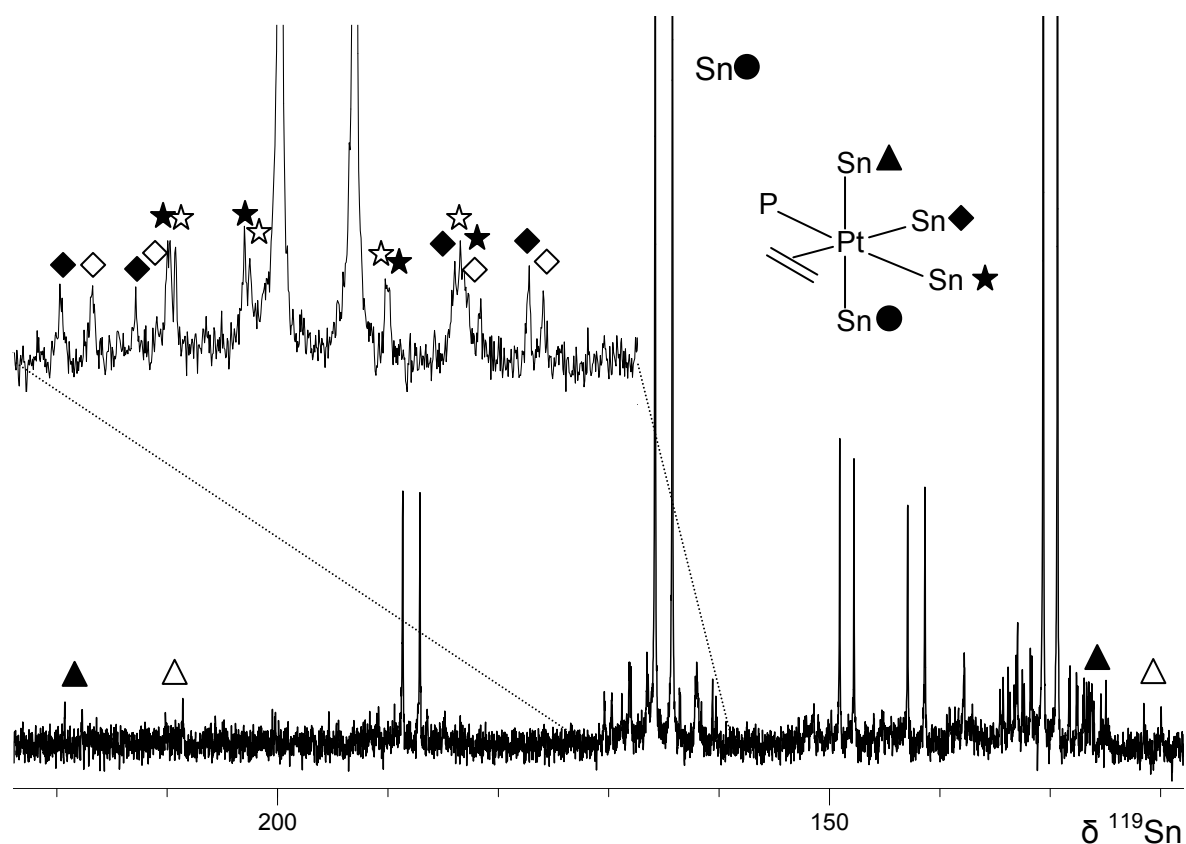


Abb. 24: Signal bei 165.0 ppm des $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **46**

Außerdem sind noch $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten mit einer ungewöhnlich großen Kopplung zu erkennen. Die Größe der Kopplungskonstante lässt vermuten, dass die beiden Stannyl-Gruppen ($\text{Sn}\bullet$ und $\text{Sn}\blacktriangle$) *trans*-ständig zueinander stehen, da andernfalls ein solch hoher Wert nicht vorstellbar wäre. Die Stannyl-Gruppe ($\text{Sn}\blacktriangle$) hat ihre Resonanz bei -130.6 ppm. Die ^{119}Sn -Satelliten mit 8654.1 Hz Kopplung (\blacktriangle) sind unsymmetrisch angeordnet. Die Signale des $^{119}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ -Isotopomers zeigen einen Dacheffekt, da es sich hier um ein AB-Spinsystem handelt, denn das Verhältnis $J/\Delta\nu$ ($\Delta\nu = \Delta\delta \cdot B_0$) beträgt 0.3. Deshalb ist die Intensität des Dubletts bei tiefem Feld kleiner als das bei hohem. Das Dublett bei hohem Feld ist in Abb. 24 nicht richtig zu erkennen, weil es unter den $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten der Stannyl-Gruppe ($\text{Sn}\blacklozenge$) bei 130.0 ppm liegt. Es ist aber in Abbildung 25 zusammen mit den $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten von $\text{Sn}\blacklozenge$ dargestellt und mit \downarrow gekennzeichnet.

Beim Dublett ($\text{Sn}\blacklozenge$) (Abb. 25) mit der $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von 120.3 Hz sind alle Stannyl-Gruppen *cis*-ständig zueinander angeordnet, da sie $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$ -Werte im Bereich von 434.9 und 731.8 Hz besitzen.

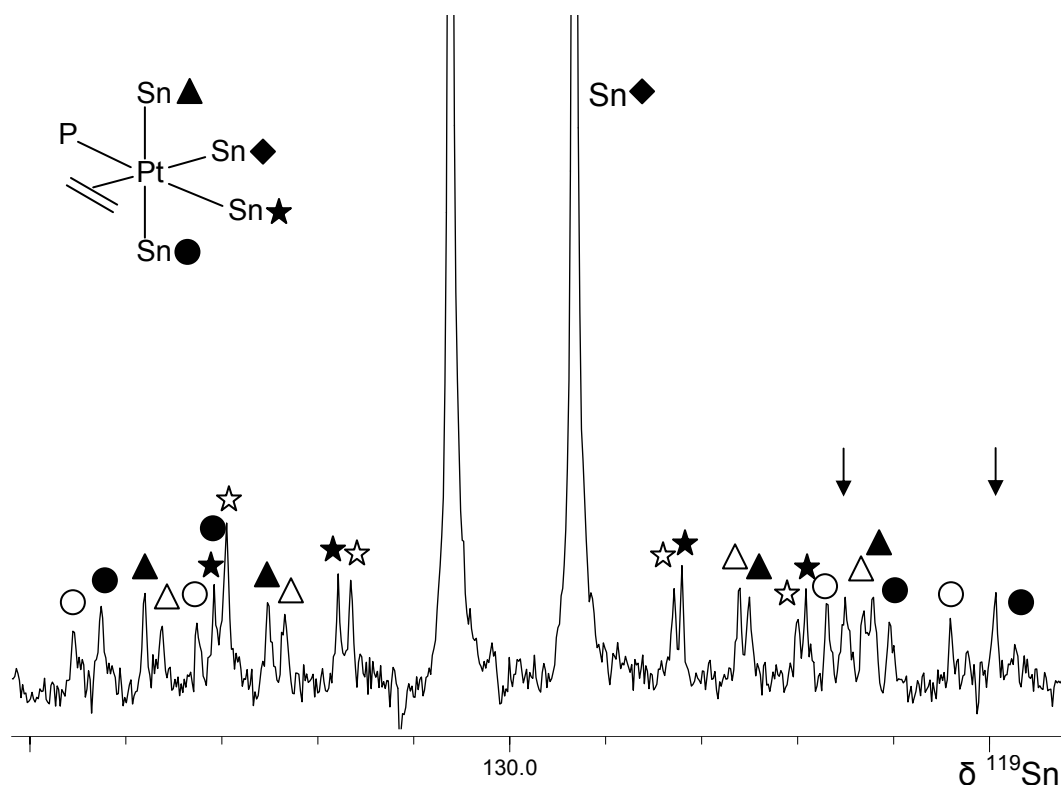


Abb. 25: Signal bei 130.0 ppm des $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **46**

In Abbildung 26 wird nur ein Teil des Dubletts (Sn★) bei -108.9 ppm vergrößert, da sonst keine $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten erkennbar sind, weil die Kopplung zum Phosphor-Atom so groß ist und deshalb ein zu großer Bereich abgebildet werden müsste. Bei diesem Signal sind alle drei ^{117}Sn -Satelliten vollständig zu erkennen, aber nur zwei der drei ^{119}Sn -Satelliten. Für das Isotopomer mit den beiden ^{119}Sn -Kernen bei hohem Feld (Sn★ und Sn▲) ist das Signal (▲) nicht vollständig zu erkennen. Auch bei dieser Resonanz handelt es sich um ein AB-Spinsystem höherer Ordnung, denn das Verhältnis $J/\Delta\nu$ ist 0.42. Deshalb sind nur die inneren Signale zu identifizieren, weil deren Intensität wegen des Dacheffekts größer ist. Die Größe der Kopplungskonstante kann aber mit folgendem Term berechnet werden: $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) \cdot 1.0465 = ^2J(^{119}\text{Sn}, ^{119}\text{Sn})$. Sie müsste demnach 901.4 Hz betragen.

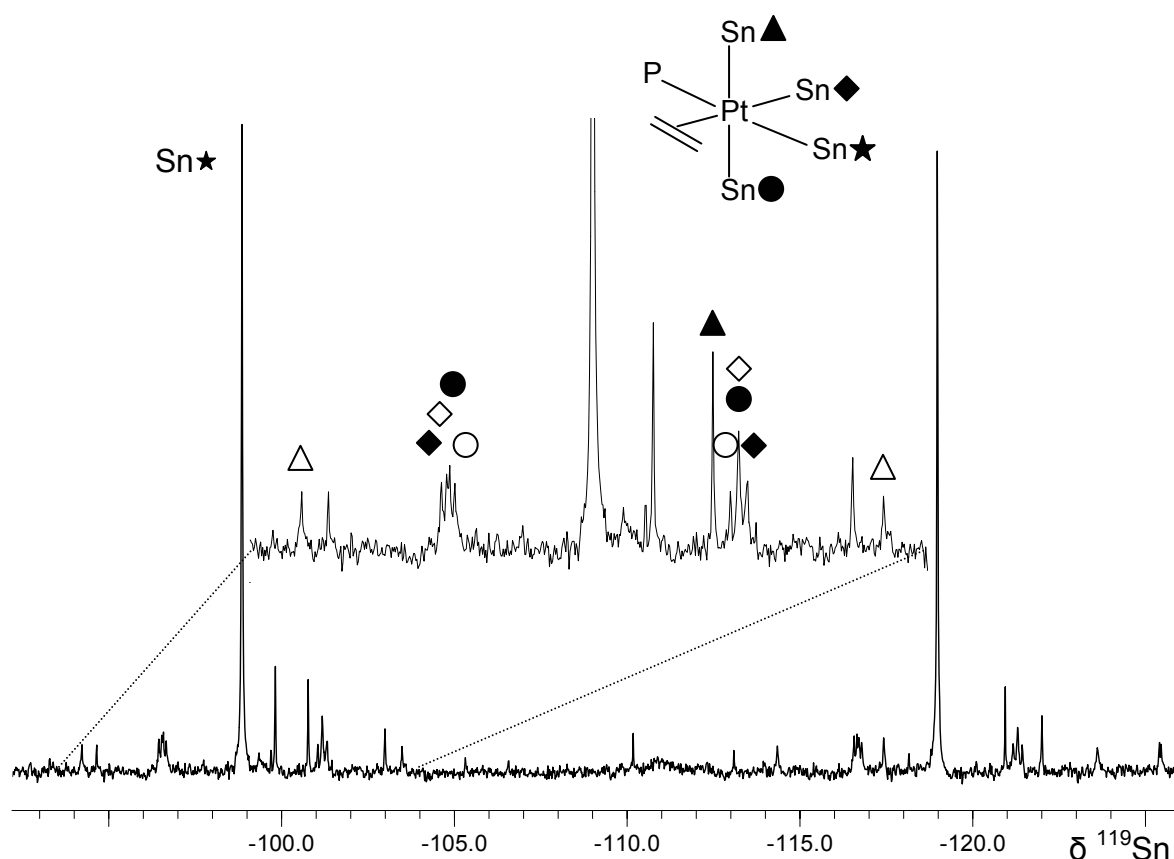


Abb. 26: Signal bei -108.9 ppm des $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **46**

In Abbildung 27 ist das Signal bei -130.6 ppm dargestellt. Hier fehlt auch der eine Teil des ^{119}Sn -Satelliten (★). Die anderen Satelliten sind alle gekennzeichnet.

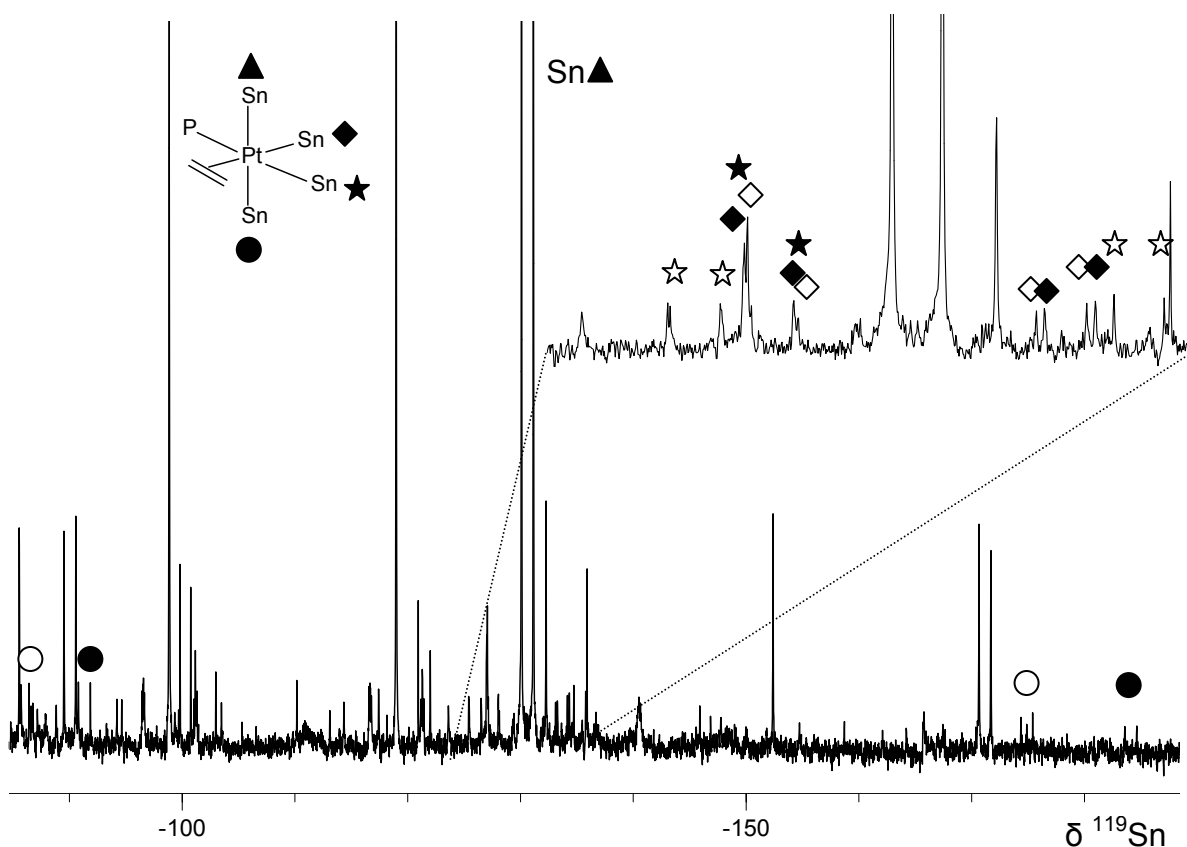


Abb. 27: Signal bei -130.6 ppm des $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **46**

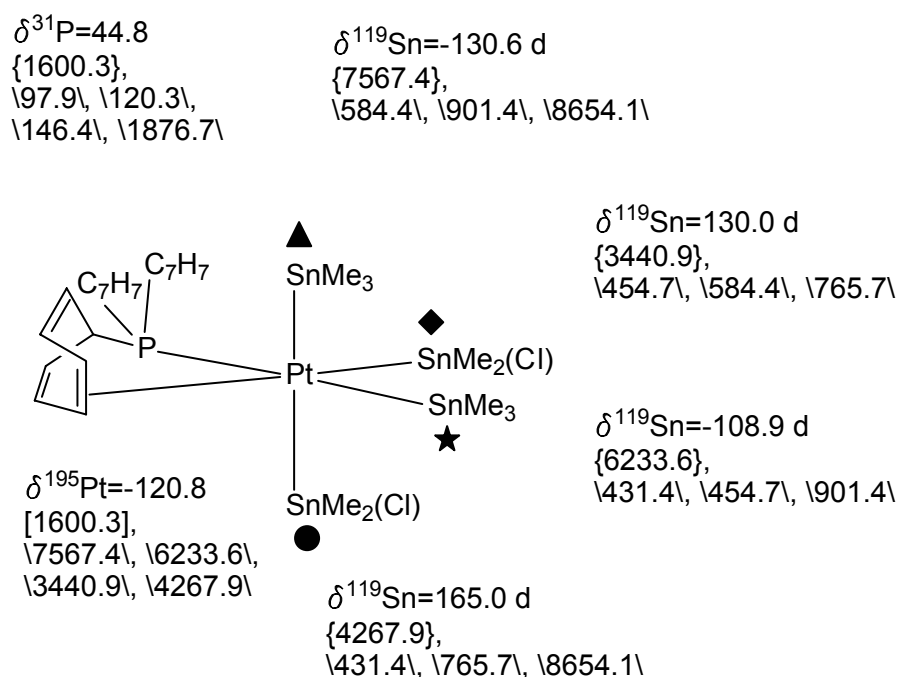
Im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum zeigt sich das Dublett ($^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 1600.3 \text{ Hz}$) bei -120.8 ppm. Die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn})$ - und die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten lassen sich hier ebenfalls detektieren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Zentralmetall Platin in **46** von vier Stannyl-Gruppen und einem Phosphan-Liganden, der wahrscheinlich zweizählig koordiniert, umgeben ist. Dabei ist eine Stannyl-Gruppe ($\text{Sn}\star$) *trans*-ständig, die anderen drei sind *cis*-ständig zum Phosphor-Atom angeordnet, die alle miteinander koppeln. Zwei Stannyl-Liganden ($\text{Sn}\blacklozenge$ und $\text{Sn}\bullet$) ähneln sich sehr, da sie beide ^{119}Sn -Resonanzen bei tiefem Feld haben und relativ kleine $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten besitzen. Die beiden Stannyl-Liganden bei hohem Feld ($\text{Sn}\star$ und $\text{Sn}\blacktriangle$) unterscheiden sich durch ihre verschiedenen Kopplungskonstanten zum ^{31}P -Kern. Die chemische Verschiebung $\delta^{195}\text{Pt}$ ist nicht spezifisch, deshalb können keine Rückschlüsse gezogen werden. Die

$^1J(^{195}\text{Pt}, ^{117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten sind alle sehr groß, so dass es sich bei allen vier Stannyl-Gruppen um direkt am Platin gebundene Liganden handeln muss, die chemisch und magnetisch nicht äquivalent sind.

Unter Berücksichtigung aller Daten wird folgende Struktur (Schema 42) vorgeschlagen: zwei Stannyl-Gruppen ($\text{Sn}\blacklozenge$ und $\text{Sn}\bullet$) haben ^{119}Sn -Resonanzen bei tiefem Feld. Hier könnte es sich um Dimethyl(chloro)stannyl-Liganden handeln, denn SnMe_2 -Einheiten können in eine Pt-Cl -Bindung insertieren. Die beiden SnMe_2Cl -Gruppen sind *cis*-ständig zueinander koordiniert. Eine ($\text{Sn}\bullet$) hat außerdem eine große $^3J(^{119}\text{Sn}, ^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante (8276.9 Hz), so dass angenommen werden kann, dass zwei Stannyl-Liganden *trans*-ständig zueinander stehen.

Die anderen beiden Stannyl-Reste ($\text{Sn}\star$ und $\text{Sn}\blacktriangle$) besitzen NMR-Signale bei hohem Feld, typisch für Trimethylstannyl-Gruppen. Davon steht eine ($\text{Sn}\star$) *trans*-ständig zum Phosphor-Atom ($\delta = -108.9$) und *cis*-ständig zu den anderen drei Sn-Atomen. Die andere SnMe_3 -Gruppe ($\text{Sn}\blacktriangle$) koordiniert *trans* zum $\text{Sn}\bullet$ -Atom.



Schema 42: Strukturvorschlag für **46** mit NMR-Daten

In Tabelle 33 sind die Ergebnisse der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ - und der $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie von **46** zusammengefasst.

Tabelle 33

NMR-spektroskopische Daten von **46**

| | δ | $J(^{31}\text{P},\text{X})$ | $J(^{195}\text{Pt},\text{X})$ | $J(^{117}\text{Sn},\text{X})$ | $J(^{119}\text{Sn},\text{X})$ |
|------------------------|----------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| ^{31}P -NMR | 44.8 s | - | 1600.3 | 93.5 114.9 139.9 1793.3 | 97.9 120.3 146.4 1876.7 |
| ^{195}Pt -NMR | -120.8 d | 1600.3 | - | 7231.2 5956.6 3288.0 4078.3 | 7567.4 6233.6 3440.9 4267.9 |
| ^{119}Sn -NMR | -130.6 d | 97.9 | 7567.4 | 559.0 861.3 8267.9 | 584.4 (901.4) 8654.1 |
| | -108.9 d | 1876.7 | 6233.6 | 411.2 434.9 861.3 | 431.4 454.7 (901.4) |
| | 130.0 d | 120.3 | 3440.9 | 434.9 559.0 731.8 | 454.7 584.4 765.7 |
| | 165.0 d | 146.4 | 4267.9 | 411.2 731.8 8267.9 | 431.4 765.7 8654.1 |

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Arbeitstechnik und Lösungsmittel

Alle Reaktionen wurden in Schlenkgefäßen mit absolutierten Lösungsmitteln unter Argonatmosphäre (Fa. Linde) durchgeführt, wobei das Schutzgas über BTS-Katalysator von Sauerstoffspuren befreit und über Molekularsieb getrocknet wurde.

Die Absolutierung erfolgte in der Regel durch:

Natrium/Kalium-Legierung (Benzen, Diethylether, Dimethoxyethan, Hexan, Pentan, Tetrahydrofuran),

P₄O₁₀ (Dichlormethan, Trichlormethan),

Magnesium (Aceton, Ethanol, Methanol)

und anschließender Destillation im Argonstrom.

Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden über Molekularsieb aufbewahrt.

3.2. Physikalische Messungen und Analytik

NMR-Spektroskopie

Die Messungen der NMR-Spektren wurden hauptsächlich am Spektrometer Bruker ARX 250 durchgeführt. Manche Proben wurden am Bruker DRX 500 oder am Varian Inova 400 vermessen. Die Spektren wurden in Röhrchen mit 5 mm Durchmesser bei 298 K aufgenommen. Chemische Verschiebungen δ sind in ppm angegeben, positives Vorzeichen kennzeichnet Verschiebung zu hohen Frequenzen (tiefem Feld) in Bezug auf folgende Referenzverbindungen:

| | |
|-------------------|---|
| ^1H | TMS, ext., $\Xi^1\text{H} = 100.000000 \text{ MHz}$, ($\text{CHCl}_3 = 7.24$, $\text{C}_6\text{D}_5\text{H} = 7.15$, $\text{CDHCl}_2 = 5.32$, $\text{THF-D}_7\text{H} = 3.58$, $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H} = 2.04$, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{H} = 2.03$) |
| ^{11}B | BF_3OEt_2 , ext., $\Xi^{11}\text{B} = 32.083971 \text{ MHz}$ |
| ^{13}C | TMS, ext., $\Xi^{13}\text{C} = 25.145004 \text{ MHz}$, ($\text{CDCl}_3 = 77.0$, $\text{C}_6\text{D}_6 = 128.0$, $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.8$, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3 = 20.4$, $\text{CD}_3\text{COCD}_3 = 29.4$) |
| ^{29}Si | TMS, ext., $\Xi^{29}\text{Si} = 19.867184 \text{ MHz}$ |
| ^{31}P | 85 % H_3PO_4 , ext., $\Xi^{31}\text{P} = 40.480747 \text{ MHz}$ |
| ^{119}Sn | SnMe_4 , ext., $\Xi^{119}\text{Sn} = 37.290665 \text{ MHz}$ |
| ^{195}Pt | $\Xi^{195}\text{Pt} = 21.400000 \text{ MHz}$ |

Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalysen wurden an der Universität Bayreuth von Dr. Wolfgang Milius mithilfe eines Siemens P4 Röntgenvierkreisdiffraktometers (Mo- K_α -Strahlung; Graphit-Monochromator $\lambda = 71.073 \text{ pm}$) und von Prof. Rhett Kempe am STOE-IPDS I oder II mit einer Oxford Cryostream Tieftemperatur-Einheit bestimmt. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mittels Siemens SHELXTL PLUS (VMS), SHELXL-97, SIR 97 und WinGX.

3.3. Ausgangsverbindungen

Von Arbeitsgruppenmitgliedern dankend erhalten:

Dr. Oleg Tok: $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}, \text{Me}$)
 Me_2SnCl_2

Im Labor standen zur Verfügung:

BEt_3 , ClSnMe_3 , Fc , K_2PtCl_4 , LiAlH_4 , Na_2SO_4 , P_4 , $\text{R-C}\equiv\text{CH}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{SiMe}_3$), S_8 , Se

In Anlehnung an Literaturvorschriften wurden erhalten:

$\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}^{71}$

$(\text{cod})\text{PtCl}_2^{101}$

$(\text{cod})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}, \text{Fc}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$)⁴²

$\text{Fc-C}\equiv\text{CH}^{102}$

$(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)\text{PtCl}_2^{39}$

$(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-R})$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}, \text{Fc}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$)⁴²

$(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}, \text{Fc}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$)⁴²

$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$ ($\text{R} = \text{Fc}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$)¹⁰³ ($\text{R} = \text{H}$)¹⁰⁴

LDA: Zugabe von ${}^n\text{BuLi}$ zu einer Diisopropylamin-Lösung in THF

$\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3^{16}$

$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3^{70}$

Im Handel waren erhältlich:

Acros Organics (Dimethoxyethan, Methyllithium, Trimethylchlorsilan),

Aldrich (n-Butyllithium, Diisopropylamin, Phosphorsäurediethyl-
esterchlorid),

Fluka (Natrium) und

Merck (Brom, Cycloheptatrien, Cyclooctadien, Eisessig, Iodmethan,
Kalium, Lithium)

3.4. Synthesevorschriften

3.4.1. Cycloheptatrienylphosphate

Ph₂P(C₇H₇) (3)

In 250 ml Hexan werden 25 ml Ph₂PH (0.14 mol) gelöst, die Lösung wird auf -78 °C gekühlt und 90.3 ml ⁿBuLi (0.14 mol, 1.6-molare Lösung in Hexan) werden langsam dazugetropft. Es wird 2 h im Kühlbad gerührt, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet, und die Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird das Lithium-Salz filtriert und im HV getrocknet. Das gelbe Salz wird in 250 ml THF wieder gelöst, und zur roten Lösung wird bei -78 °C langsam Trimethylchlorsilan (15.64 g, 0.14 mol) in 50 ml THF getropft. Die rote Reaktionslösung wird auf RT gebracht und schließlich 2 h unter Rückfluss erhitzt, da sich die Lösung nicht entfärbte. Nach weiterem Rühren über Nacht bei RT wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Trimethylsilyldiphenylphosphan, Ph₂P(SiMe₃), nach einer Vakuumdestillation bei 100–110 °C isoliert.

Zu einer Suspension von C₇H₇Br (19.47 g, 0.114 mol) in CH₂Cl₂ (200 ml) wird langsam eine Lösung von Ph₂P(SiMe₃) in CH₂Cl₂ (50 ml) zugetropft. Nach 16 h Rühren wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in THF suspendiert. Das gebildete Phosphonium-Salz **4** (Zers. ab ca. 150 °C), das als Nebenprodukt anfällt, wird mit LiAlH₄ wieder reduziert, indem spatelweise so viel LiAlH₄ zugegeben wird; bis sich der Bodensatz löst. Es wird über Nacht weiter gerührt, wobei sich eine klare Lösung bildet. Das Lösungsmittel wird bis zur Trockne abdestilliert, das Produkt mit Diethylether aufgenommen und die Lösung über Na₂SO₄ filtriert. Bei -84 °C fällt das weiße Produkt aus und wird abschließend noch einmal aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 23.6 g (64 %)

MeP(C₇H₇)₃I (5)

Es werden 2.2 g P(C₇H₇)₃ (**1**) (7.2 mmol) in 15 ml THF gelöst und 0.45 ml MeI (7.2 mmol) zugegeben. Aus der klaren Lösung fällt nach einigen Minuten weißes Phosphonium-Salz Me₂P(C₇H₇)₂I (**5**) aus. Dieses wird abfiltriert, mit THF gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 3.2 g (100 %)

MeP(C₇H₇)₂ (6)

Das weiße Phosphonium-Salz Me₂P(C₇H₇)₂I (**5**) (3.2 g, 7.2 mmol) wird in 15 ml THF suspendiert und so lange mit LiAlH₄ versetzt, bis sich der Bodensatz löst. Die Reaktionslösung wird 2 d gerührt, danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand dreimal mit 20 ml Ether extrahiert und das Produkt bei -78 °C auskristallisiert. Durch weitere Umkristallisation aus 80 ml Hexan wird farbloses, öliges MeP(C₇H₇)₂ in einer Ausbeute von 81 % (1.3 g) erhalten.

Me₂P(C₇H₇)₂I (7)

Das Phosphan **6** (3.2 g, 5.8 mmol) wird in 15 ml THF gelöst und mit 0.36 ml MeI (5.8 mmol) versetzt. Nach 30 min beginnt sich das Phosphonium-Salz zu bilden und als weißer Feststoff auszufallen. Er wird abfiltriert, mit THF gewaschen und im HV getrocknet. Es werden 2.1 g (100 %) **7** isoliert.

Me₂P(C₇H₇) (8)

In 15 ml THF werden 2.1 g (5.8 mmol) Me₂P(C₇H₇)₂I (**7**) suspendiert und mit so viel LiAlH₄ versetzt, dass sich der Bodensatz löst. Die Reaktionsmischung wird 2 d gerührt, dann wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das Phosphan wird mit Ether extrahiert und das Solvens wird in der Kälte abdestilliert. Von der farblosen, öligen Flüssigkeit Me₂P(C₇H₇) (**8**) werden 0.7 g (4.6 mmol, 79 %) gewonnen.

3.4.2. Chalkogenide der Phosphane

Oxide der Phosphane O=PRR'(C₇H₇)**(R = R' = Ph (**9a**), R = C₇H₇ R' = Me (**10a**), R = R' = Me (**11a**))**

Eine Lösung von 0.5 mmol Phosphan in 10 ml CH₂Cl₂ wird 12 h ohne Luftausschluss bei RT gerührt. Dabei färbt sich die farblose Lösung tiefgelb. Nach Abdestillation des Lösungsmittels kann das hellgelbe Pulver in reiner Form erhalten werden.

Ph₂P(C₇H₇) (**3**) (138.2 mg): Ausbeute **9a**: 142.3 mg (97 %)

MeP(C₇H₇)₂ (**6**) (114.1 mg): Ausbeute **10a**: 119.7 mg (98 %)

Me₂P(C₇H₇) (**8**) (76.0 mg): Ausbeute **11a**: 80.7 mg (96 %)

Sulfide der Phosphane S=PRR'(C₇H₇)**(R = R' = Ph (9b), R = C₇H₇ R' = Me (10b), R = R' = Me (11b))**

In 20 ml THF werden 0.5 mmol Phosphan und 16.0 mg (0.5 mmol) Schwefel suspendiert, und das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird bis zur Trockne abdestilliert und der Rückstand in Ether aufgenommen. Nach Umkristallisation werden die gelblichen pulverigen Verbindungen **9–11b** erhalten.

Ph₂P(C₇H₇) (**3**) (138.2 mg): Ausbeute **9b**: 148.0 mg (96 %)

MeP(C₇H₇)₂ (**6**) (114.1 mg): Ausbeute **10b**: 128.9 mg (99 %) (Schmp.: 82 °C)

Me₂P(C₇H₇) (**8**) (76.0 mg): Ausbeute **11b**: 90.2 mg (98 %) (Schmp.: 76 °C)

Selenide der Phosphane Se=PRR'(C₇H₇)**(R = R' = Ph (9c), R = C₇H₇ R' = Me (10c), R = R' = Me (11c))**

Es werden 0.5 mmol Phosphan und 0.5 mmol (39.5 mg) Selen in 20 ml THF suspendiert, und das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt. Das Solvens THF wird abdestilliert und der Rückstand in Ether aufgenommen. Man lässt bei -80 °C auskristallisieren und erhält die farblosen Produkte **9–11c**.

Ph₂P(C₇H₇) (**3**) (138.2 mg): Ausbeute **9c**: 172.3 mg (97 %)

MeP(C₇H₇)₂ (**6**) (114.1 mg): Ausbeute **10c**: 147.5 mg (96 %)

Me₂P(C₇H₇) (**8**) (76.0 mg): Ausbeute **11c**: 114.3 mg (99 %)

3.4.3. Platin(II)-Komplexe mit Cycloheptatrienylphosphanen**[Ph₂P(η²-C₇H₇)]PtCl₂ (**12**)**

In 25 ml CH₂Cl₂ werden 187.1 mg (0.5 mmol) (cod)PtCl₂ gelöst, dann wird eine Lösung von 138.2 mg (0.5 mmol) **3** in 10 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand dreimal mit 10 ml Hexan gewaschen. Der gelbe Feststoff wird nach Umkristallisation aus einem CH₂Cl₂/Hexan-Gemisch in einer Ausbeute von 254.9 mg (94 %) isoliert. (Zers.: 279 °C)

***cis*-[Ph₂P(η²-C₇H₇)]₂PtCl₂ (13)**

Zu einer farblosen Lösung von 0.5 mmol (cod)PtCl₂ (187.1 mg) in 25 ml CH₂Cl₂ wird eine Lösung von 1.0 mmol (276.4 mg) Ph₂P(C₇H₇) in 10 ml CH₂Cl₂ langsam zugetropft. Die hellgelbe Lösung wird 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV abdestilliert und der Rückstand mit Hexan gewaschen. Nach Umkristallisation aus einem CH₂Cl₂/Hexan-Gemisch werden 368.4 mg (91 %) **13** erhalten.

[Me(C₇H₇)P(η²-C₇H₇)]PtCl₂ (14)

Eine Lösung von 114.0 mg (0.5 mmol) MeP(C₇H₇)₂ in 10 ml CH₂Cl₂ wird zu einer Lösung von 187.1 mg (0.5 mmol) (cod)PtCl₂ in 25 ml CH₂Cl₂ zugetropft, und die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand dreimal mit 10 ml Hexan gewaschen. Der gelbe Feststoff wird nach Umkristallisation aus einem CH₂Cl₂/Hexan-Gemisch in 219.8 mg (89 %) Ausbeute isoliert. (Zers.: 232 °C)

[Me₂P(η²-C₇H₇)]PtCl₂ (15)

In 25 ml CH₂Cl₂ werden 187.1 mg (0.5 mmol) (cod)PtCl₂ gelöst, dann wird eine Lösung von 74.0 mg (0.5 mmol) Me₂P(C₇H₇) in 10 ml CH₂Cl₂ zugegeben und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand dreimal mit 10 ml Hexan gewaschen. Der gelbe Feststoff wird nach Umkristallisation aus einem CH₂Cl₂/Hexan-Gemisch mit einer Ausbeute von 294.4 mg (93 %) isoliert. (Zers.: 183 °C)

3.4.4. Alkinylierung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**12**)

Monoalkinylierung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**12**)

Zu einer Suspension von 271.2 mg (0.5 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)\text{PtCl}_2$ in 20 ml THF wird eine Lösung von 0.28 mmol $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$ (R = Me (62.4 mg), Ph (96.6 mg), SiMe_3 (94.4 mg)) in 20 ml THF langsam zugetropft und anschließend 30 min unter Rückfluss erhitzt. Die klare gelbe Lösung wird auf 5 ml eingeeengt und das Produkt mit Hexan gefällt. Das gelbe Pulver wird noch dreimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

$[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-Me})$ (**16**): Ausbeute: 253.8 mg (93 %)

$[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})$ (**17**): Ausbeute: 258.3 mg (85 %)
(Zers.: 172 °C)

$[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)$ (**18**): Ausbeute: 223.5 mg (74 %)

Bis(alkinylierung) von $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (**12**)

Zwei Varianten:

- Zu einer Lösung von 0.5 mmol $(\text{cod})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$ (R = Me (190.6 mg), Ph (252.5 mg), SiMe_3 (248.5 mg)) in 25 ml CH_2Cl_2 wird langsam eine Lösung von 0.5 mmol $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (138.2 mg) in 15 ml CH_2Cl_2 zugetropft und 15–30 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel der klaren Lösung wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen. Anschließend wird das vorgereinigte gelbbraune Produkt aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert und im HV getrocknet.
- Zu einer Suspension von 0.5 mmol (271.2 mg) $\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)\text{PtCl}_2$ in THF werden 0.55 mmol $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$ (R = H (109.4 mg), Me (124.8 mg), Ph (193.1 mg), SiMe_3 (188.8 mg)) gegeben und 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird unter HV abdestilliert und der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen. Durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan wird das gewünschte reine Produkt erhalten.

| | |
|---|---|
| $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-H})_2$ (19): | Ausbeute: 234.7 mg (90 %) (Zers.: ab ca. 140 °C) |
| $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Me})_2$ (20): | Ausbeute: 236.3 mg (86 %) |
| $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2$ (21): | Ausbeute: 245.9 mg (73 %) (Zers.: 105 °C) |
| $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$ (22): | Ausbeute: 296.3 mg (89 %) |

3.4.5. Methylierung der Alkin-1-yl(chloro)platin-Komplexe

Eine Lösung von 0.25 mmol $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-R})$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**23**) (143.5 mg), ^tBu (**24**) (154.0 mg), Ph (**25**) (159.0 mg), Fc (**26**) (186.0 mg), SiMe_3 (**27**) (158.0 mg),) in 15 ml THF wird auf -78 °C, -30 °C oder 0 °C gekühlt und mit 0.16 ml oder 0.32 ml einer 1.6-molaren Lösung MeLi in Ether versetzt. Der Reaktionsansatz wird auf RT gebracht und mehrere Stunden weiter gerührt. Die klare Lösung wird auf 5 ml eingeeengt und die Platin-Verbindungen mit Hexan ausgefällt. Dabei wird die Bildung von vier bis fünf unterschiedlichen Hauptprodukten beobachtet. Zum einen findet die Methylierung *trans*- (**28–32**) und zum anderen *cis*-ständig (**33–37**) zum Phosphor-Atom statt. Außerdem entstehen die Dimethylplatin-Verbindung (**38**) und der Di(alkin-1-yl)platin-Komplex (**39–43**) des Phosphan-Liganden **1**. Nur bei der Umsetzung von **27** mit einem Überschuss von MeLi wird ein weiteres Nebenprodukt (**44**) gefunden, bei dem zusätzlich die Alkynyl-Gruppe methyliert wurde. Die Variationen der Reaktionsbedingungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

| Verbindung | Kühlung bei | Menge an MeLi | Dauer | Aufarbeitung mit Wasser | Produkte |
|------------|-------------|---------------|---------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 23 | -78 °C | 0.16 ml | über Nacht auf RT kommen lassen | nein | 28, 33, 38, 39 |
| 24 | -78 °C | 0.16 ml | über Nacht auf RT kommen lassen | nein | 29, 34, 38, 40 |
| 25 | -78 °C | 0.16 ml | kurz bei tiefer Temp., dann 3h bei RT | nein | 30, 35, 38, 41 |
| | -30 °C | 0.16 ml | über Nacht auf RT kommen lassen | nein | 30, 35, 38, 41 |
| | -78 °C | 0.16 ml | über Nacht auf RT kommen lassen | nein | 30, 35, 38 |
| | -78 °C | 0.16 ml | über Nacht auf RT kommen lassen | ja (5 ml bei 0 °C) | 30, 35, 38 |
| 26 | -78 °C | 0.16 ml | über Nacht auf RT kommen lassen | nein | 31, 36, 38, 42 |
| 27 | -78 °C | 0.32 ml | über Nacht auf RT kommen lassen | ja (5 ml bei 0 °C) | 32, 37, 38, 44 |

3.4.6. 1,1-Organoborierung der Alkin-1-ylplatin-Komplexe

1,1-Organoborierung von $[\text{R}'_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-R})$ (**22**, **24**, **26**)

In NMR-Rohren wurden die Platin-Komplexe in CD_2Cl_2 vorgelegt und die Lösung auf -78 °C abgekühlt. Nach Zugabe der 3- bis 5-fachen molaren Menge BEt_3 wurden die NMR-Rohre zugeschmolzen und geschüttelt. Die Reaktionen wurden NMR-spektroskopisch verfolgt.

$[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-Me})$ (**23**): 56.0 mg (0.10 mmol)

$[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})$ (**25**): 56.0 mg (0.09 mmol)

$[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)$ (**27**): 81.3 mg (0.13 mmol)

1,1-Organoborierung von $[\text{R}'_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$ (19**, **21**, **22**, **41**, **43**)**

In NMR-Rohren wurden die Platin-Komplexe in CD_2Cl_2 vorgelegt und die Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Nach Zugabe der 3- bis 5-fachen molaren Menge BEt_3 wurden die NMR-Rohre zugeschmolzen und geschüttelt. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch verfolgt.

| | |
|--|----------------------|
| $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-H})_2$ (19): | 93.0 mg (0.18 mmol) |
| $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2$ (21): | 108.0 mg (0.16 mmol) |
| $[\text{Ph}_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$ (22): | 105.0 mg (0.16 mmol) |
| $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2$ (41): | 83.0 mg (0.12 mmol) |
| $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2$ (43): | 103.0 mg (0.15 mmol) |

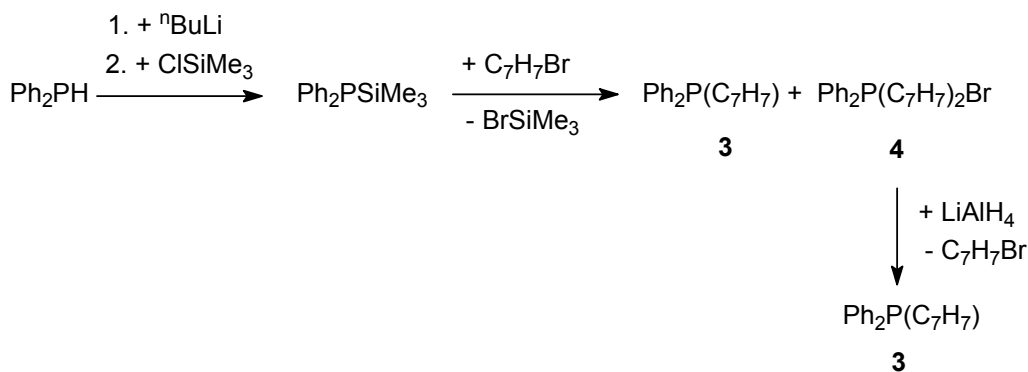
3.4.7. Umsetzung von $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$ (2**) mit LiSnMe_3**

Zuerst wird eine THF-Lösung von LiSnMe_3 hergestellt. Dazu werden 300 mg ClSnMe_3 (1.5 mmol) in THF gelöst, dann werden 63 mg (9 mmol) Li als geschnittene Folie in die Lösung zugegeben. Nach 2 h Rühren wird das Reaktionsgemisch über Glaswolle filtriert. Die Molarität der Lösung kann mittels NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Diese Lösung gibt man bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zu einer Suspension von 270 mg **2** (0.5 mmol) in THF und lässt die Mischung über Nacht auf RT gelangen. Ein Teil der klaren Lösung wird NMR-spektroskopisch vermessen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand mit CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach Abfiltrieren über Na_2SO_4 wird das Solvens CH_2Cl_2 aus der rotbraunen Lösung wieder abdestilliert und der Rückstand im HV getrocknet. Das Produktgemisch wird in CD_2Cl_2 aufgenommen und wieder NMR-spektroskopisch untersucht.

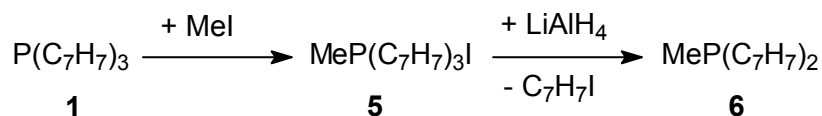
4. ZUSAMMENFASSUNG

Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan¹⁶ $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**), ein olefinisches Phosphan, kann als ein mehrzähniger Ligand fungieren, da es sowohl über das Phosphor-Atom als auch über die mittlere Doppelbindung der Siebenringe an ein Zentralmetall koordinieren kann. Dabei war in Komplexen, bei denen das Phosphan zweizähnig gebunden ist, dynamisches Verhalten bezüglich der Koordination der Doppelbindung zu beobachten²⁶. Deshalb erschienen die NMR-Signale gemittelt und zum Teil sehr breit. Zusätzlich wurde die Reaktivität dieser Komplexe durch die dynamischen Prozesse eingeschränkt. Daher sollten im Rahmen dieser Arbeit neue Cycloheptatrienylphosphane synthetisiert werden, die zweizähnig an das Platin gebunden sind und geringe Dynamik zeigen. Diese Komplexe können somit besser NMR-spektroskopisch charakterisiert werden und ihre Reaktivität wird weniger beeinträchtigt.

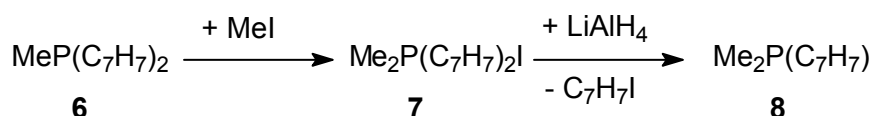
Ein Vertreter solcher Phosphane ist das 1-Cyclohepta-2,4,6-trienyl(diphenyl)phosphan²² $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (**3**), welches über einen optimierten Syntheseweg hergestellt werden konnte.



Bei der Darstellung zwei neuer Phosphane, dem $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (**6**) und dem $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (**8**), wurde genutzt, dass Cycloheptatrienylphosphonium-Salze durch eine reduktive Eliminierung von Tropyliumbromid mit anschließender Umsetzung mit LiAlH_4 stets wieder in ein Phosphan zurückgeführt werden können. Deshalb wurde **1** mit Methyljodid versetzt und anschließend ein C_7H_7 -Ring eliminiert.

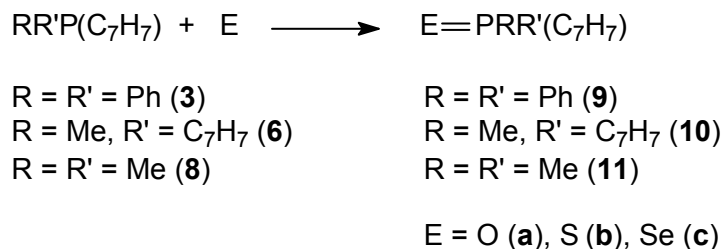


Durch nochmaliges Umsetzen von **6** mit Methyljodid und anschließender Reduktion erhält man das Dimethyl(cycloheptatrienyl)phosphan (**8**), das nur einen Siebenring enthält und dadurch fest an das Platin koordiniert.

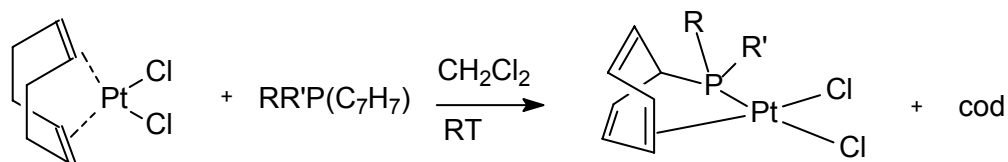


Das $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (**6**) ist ein anschauliches Beispiel für ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von diastereotopen $=\text{CH}$ -Einheiten des Siebenringes.

Neben der Verwendung der Phosphane als Liganden wurden sie mit den elementaren Chalkogenen, O, S, Se, zu Chalkogeniden umgesetzt (**9–11a–c**).



Um schließlich die Koordinationschemie der drei dargestellten Phosphane **3**, **6** und **8** zu untersuchen, wurde $(\text{cod})\text{PtCl}_2$ mit dem entsprechenden Phosphan versetzt. Dadurch wird das zweizählige cod durch einen Cycloheptatrienylphosphan-Liganden substituiert. Die Phosphane koordinieren über das Phosphor-Atom und über die mittlere Doppelbindung des Siebenringes an das Metall (**12**, **14**, **15**).



R = R' = Ph (**3**)

R = Me, R' = C₇H₇ (**6**)

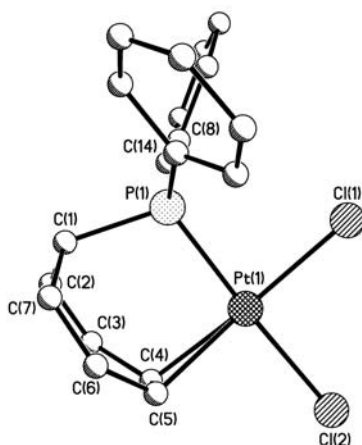
R = R' = Me (**8**)

R = R' = Ph (**12**)

R = Me, R' = C₇H₇ (**14**)

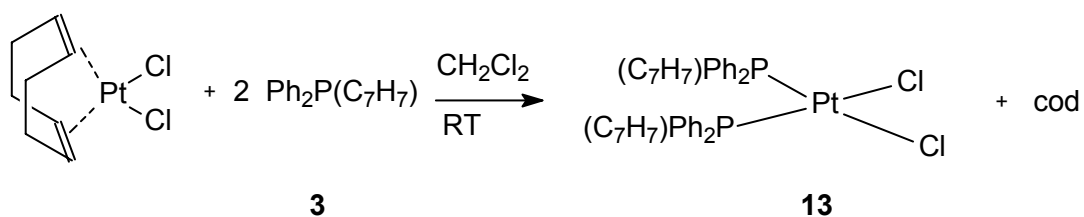
R = R' = Me (**15**)

Wie erwartet zeigen die C₇H₇-Ringe von **3** und **8** keine dynamischen Prozesse in ihren Platinkomplexen **12** und **15**. Die Molekülstruktur für **12** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt.



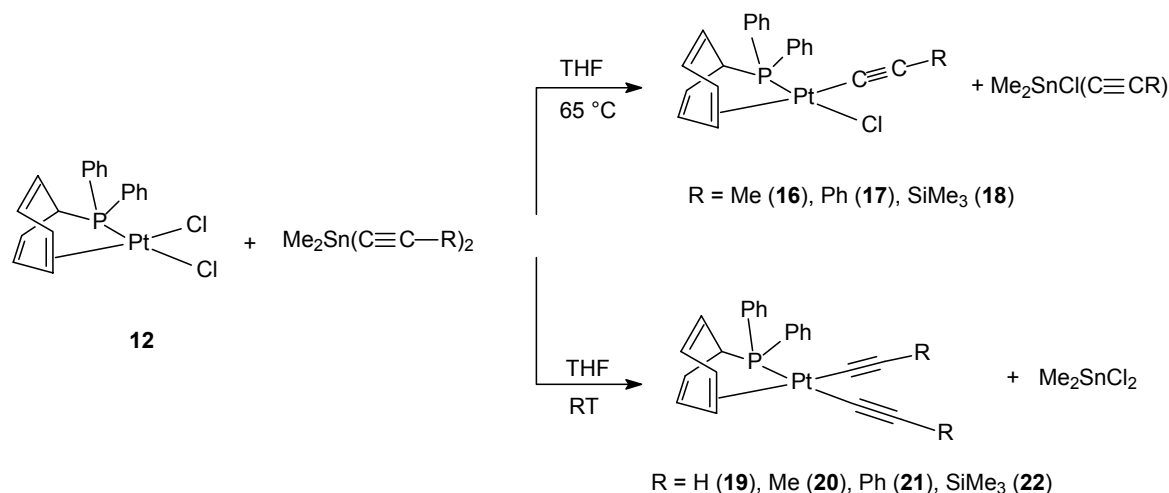
Dagegen zeigt [Me(C₇H₇)P(η²-C₇H₇)]PtCl₂ (**14**) in den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren wie [(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtCl₂³⁹ (**2**) nur gemittelte Signale.

Wird das Phosphan **3** im zweifachen Überschuss zum (cod)PtCl₂ gegeben, wird der Diphosphan-Komplex **13** mit zwei einzähnig koordinierten Phosphan-Liganden erhalten, welche *cis*-ständig am Platin gebunden sind.

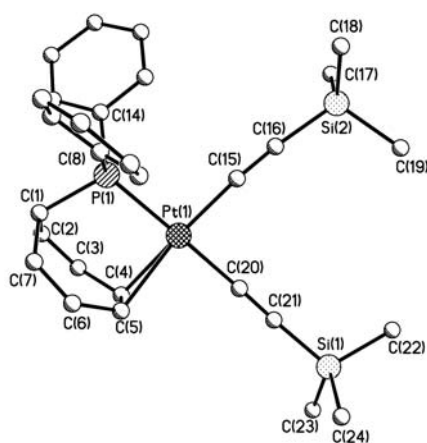


Wie bereits für $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl_2$ (**2**) beschrieben, ist es möglich, den zum Phosphor-Atom *cis*-ständigen Chloro-Liganden durch eine Alkynyl-Gruppe zu substituieren.

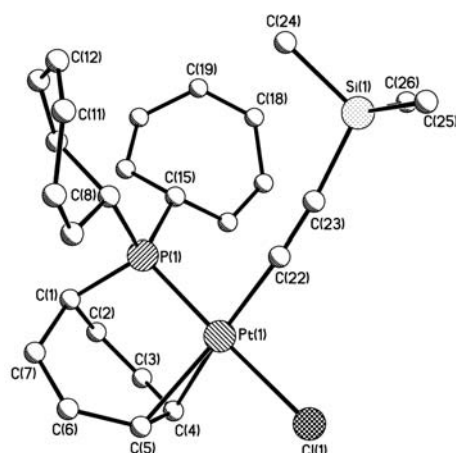
Die Umsetzung von $[Ph_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl_2$ (**12**) mit $Me_2Sn(C\equiv C-R)_2$ bei Raumtemperatur führt interessanterweise zu Di(alkin-1-yl)platin-Komplexen. Vorher mussten diese über eine Zwischenstufe, dem $(cod)Pt(C\equiv C-R)_2$, dargestellt werden.⁴²



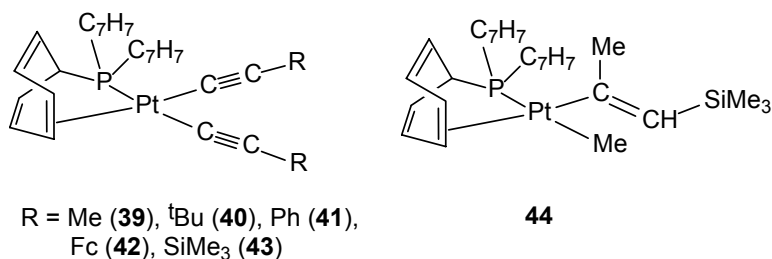
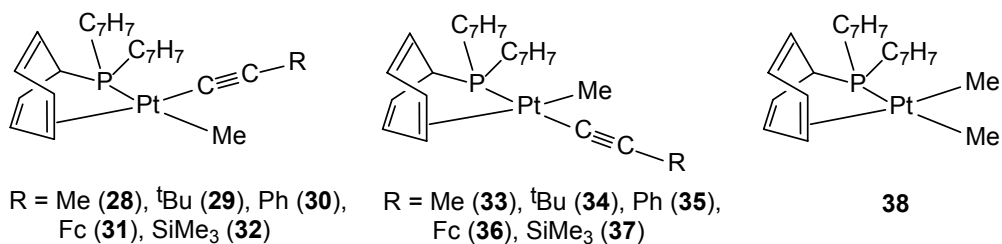
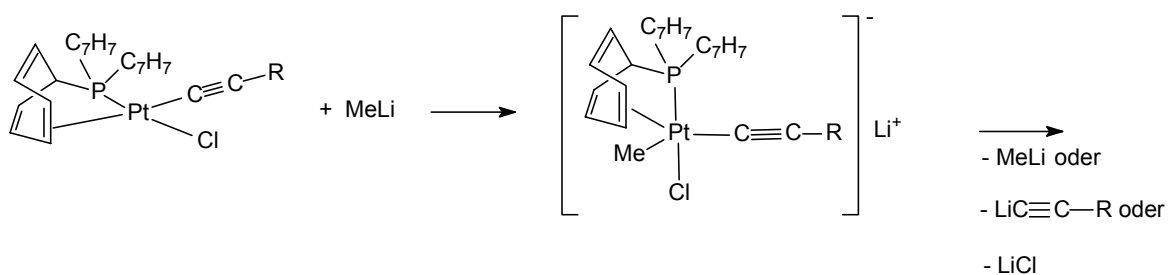
Der kristalline Komplex **22** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.



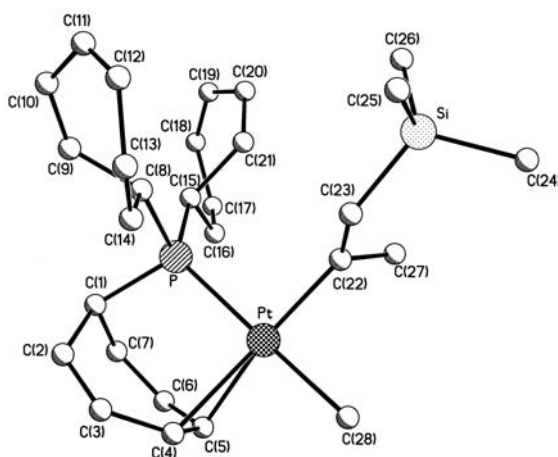
Für die Reaktionen mit MeLi wurde die Synthese der Komplexe $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-R)$ ($R = Me$ (**23**), tBu (**24**), Ph (**25**), Fc (**26**) und $SiMe_3$ (**27**)) wiederholt.⁴² Dabei konnte für **27** ein Einkristall erhalten werden, der für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet war.



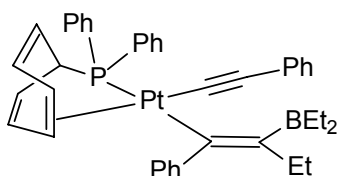
Der Chloro-Ligand sollte leicht über Substitutionsreaktionen ersetzt werden können. Allerdings wurden mit MeLi nur Produktgemische erhalten, und diese Produkte wurden mithilfe von verschiedenen NMR-Versuchen charakterisiert. Die Produktverteilung zeigt an, dass die Reaktion unter nucleophiler Addition des Methyl-Anions und anschließender Eliminierung von LiCl, MeLi oder $\text{LiC}\equiv\text{C-R}$ abläuft, wobei das Letztgenannte dann auch an der Reaktion teilnimmt.



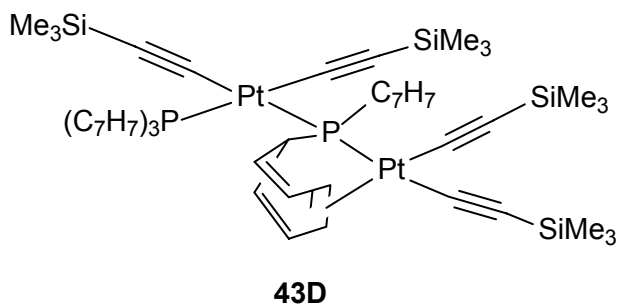
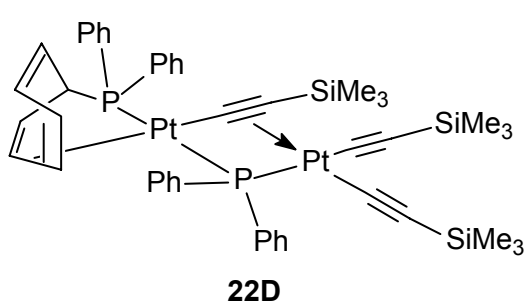
Bei der Umsetzung von **27** ($R = \text{SiMe}_3$) mit einem Überschuss an MeLi wird ein weiteres Produkt (**44**) erhalten, welches an der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe methyliert wurde und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.



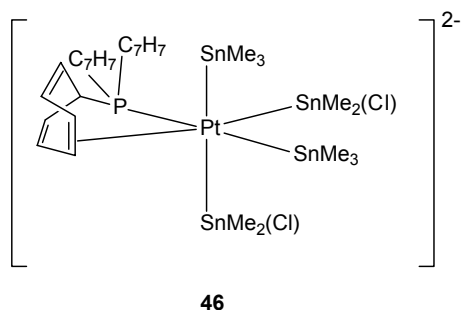
Die 1,1-Organoborierungsreaktionen der Alkin-1-yl(chloro)platin-Komplexe laufen sehr langsam bis gar nicht ab. Ein möglicher Grund dafür ist, dass der Alkynyl-Rest *trans* zur Olefin-Einheit steht. Sie übt im Vergleich zum Phosphor-Atom offenbar einen geringeren *trans*-Einfluss aus und die $\text{Pt-C}\equiv$ -Bindung ist für die Organoborierungsreaktion nicht hinreichend polar. Aufgrund des höheren *trans*-Einflusses des Phosphor-Atoms reagieren die Di(alkin-1-yl)platin-Komplexe an der zum Phosphor *trans*-ständigen Alkynyl-Gruppe mit BEt_3 . Dabei entstehen mehrere neue Verbindungen, von denen bisher nur wenige charakterisiert werden konnten. Ein solches Produkt ist **21A**, für das zahlreiche NMR-Daten vorliegen.



Wenn der Alkynyl-Rest mit einer Trimethylsilyl-Gruppe substituiert ist, kommt es zur Bildung zweikerniger Komplexe (**22D**, **43D**), welche interessante NMR-Spektren liefern.

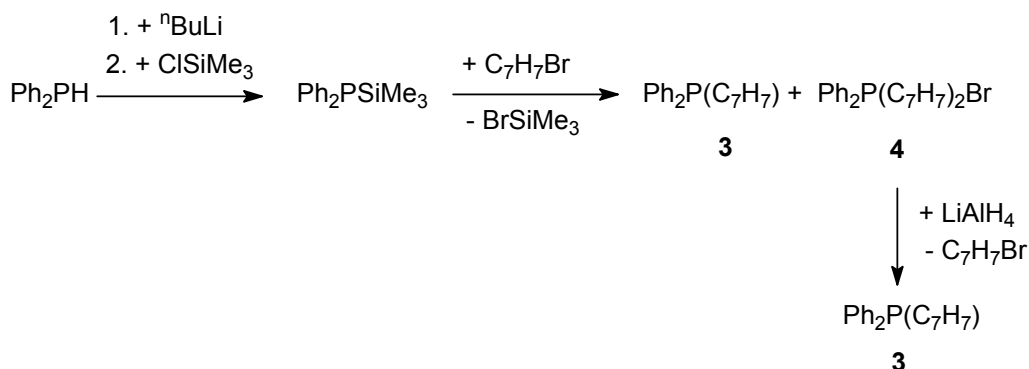


Die spektroskopischen Untersuchungen der Umsetzung von $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl_2$ (**2**) mit $LiSnMe_3$ liefern für ein Produkt sehr komplizierte NMR-Spektren, da sich hier vermutlich ein Platin(II)-Komplex (**46**) mit vier Stannyl- und einem Phosphan-Liganden bildet.

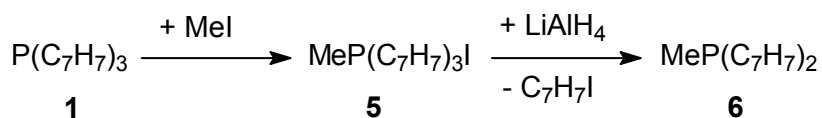


5. SUMMARY

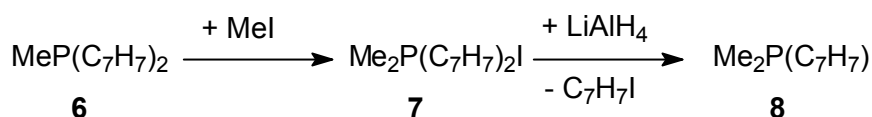
Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane¹⁶ $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**), an olefinic phosphane, can be used as a polydentate ligand with the phosphorus atom and the central C-C double bond of the seven-membered rings coordinating to the central metal. In complexes where the phosphane is coordinated bidentately, dynamic behaviour is observed for the η^2 -coordination of the central C=C bond of the three C_7H_7 -rings.²⁶ Thus, NMR signals appear averaged and certain signals are very broad. Additionally, the reactivity of these complexes is reduced due to these dynamic properties. Therefore, it was the aim of this work to synthesise new cycloheptatrienyl phosphanes, which are bidentately bond to platinum and show reduced dynamic behaviour. These complexes, therefore, can be better characterised by NMR spectroscopy and are less impeded in their reactivity. One example of a phosphane that does not show the aforementioned dynamic properties is 1-cyclohepta-2,4,6-trienyl(diphenyl)phosphane²² $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (**3**), which could be obtained by an optimised synthesis.



Two new phosphanes, $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (**6**) and $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ (**8**), were obtained exploiting the fact that phosphonium salts of cycloheptatrienyl compounds can always be reconverted into phosphanes by reductive elimination of tropylium bromide followed by reaction with LiAlH_4 . Therefore, **1** was treated with methyl iodide and subsequently a C_7H_7 -ring was eliminated.

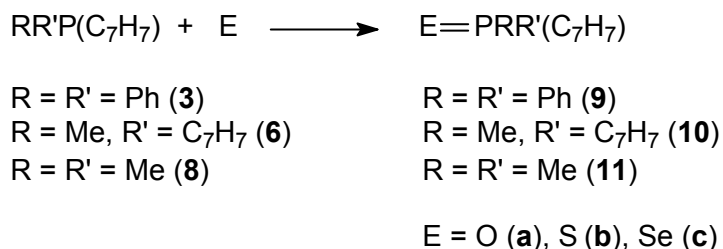


Treatment of **6** with methyl iodide and subsequent reductive elimination yields **8**, the cycloheptatrienyl(dimethyl)phosphane, which contains only one seven-membered ring, and thus strongly coordinates to the platinum.

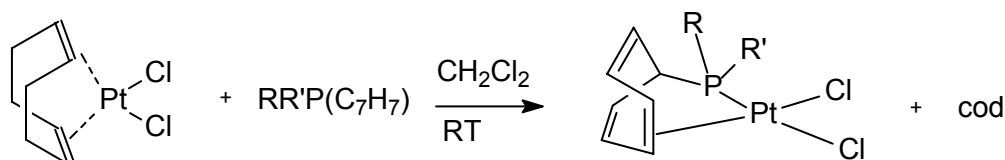


MeP(C₇H₇)₂ (**6**) is an illustrative example for ¹H- and ¹³C{¹H} NMR spectra of diastereotopic =C-H units of the C₇H₇-rings.

In addition to the use of these phosphanes as ligands, they were also treated with elemental chalcogenes, O, S, Se, to give chalcogenides (**9–11a–c**).



The coordination chemistry of all three synthesised phosphanes **3**, **6** and **8** was investigated by their reaction with (cod)PtCl₂. The bidentate ligand cod was exchanged by one cycloheptatrienyl phosphane. The phosphanes are coordinated to the metal via the phosphorus atom and the central C-C double bond (**12**, **14**, **15**).



R = R' = Ph (**3**)

R = Me, R' = C₇H₇ (**6**)

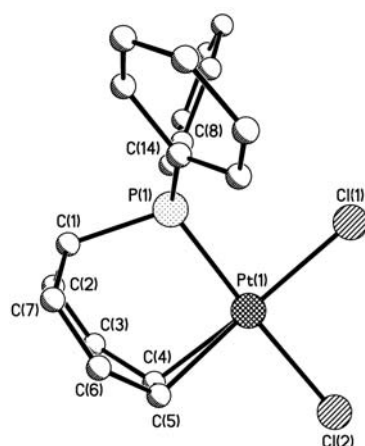
R = R' = Me (**8**)

R = R' = Ph (**12**)

R = Me, R' = C₇H₇ (**14**)

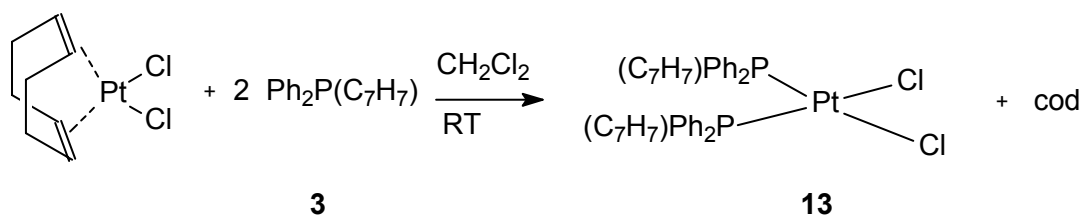
R = R' = Me (**15**)

As expected, complexes of **3** and **8** with platinum (**12** and **15**) do not exhibit dynamic behaviour of the C₇H₇ ring. The molecular structure was determined by X-ray analysis of **12**.



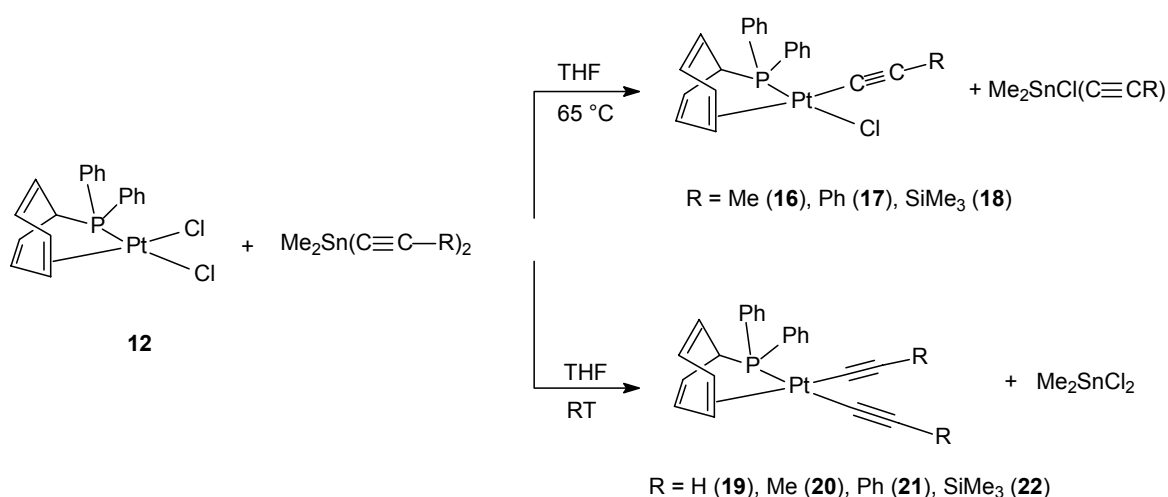
Only [Me(C₇H₇)P(η²-C₇H₇)]PtCl₂ (**14**) shows averaged signals in its ¹H- and ¹³C{¹H} NMR spectra, similar to [(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtCl₂³⁹ (**2**).

If (cod)PtCl₂ is treated with two equivalents of **3**, a diphosphane complex **13** is formed with the two η¹-coordinated phosphanes in *cis*-positions.

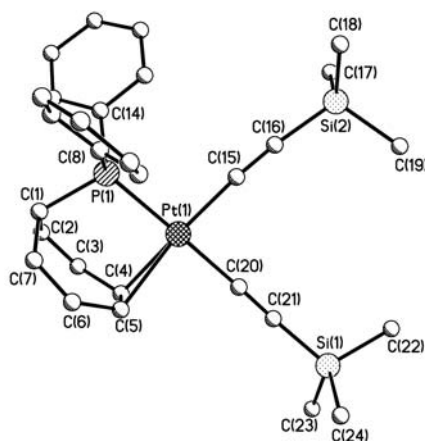


As mentioned previously for $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl_2$ (**2**), it is possible to substitute one chloro ligand selectively in *cis*-position relative to phosphorus with an alkynyl group.

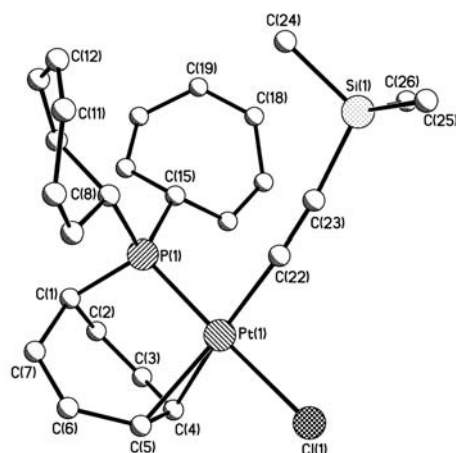
Interestingly, the reaction of $[Ph_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl_2$ (**12**) with $Me_2Sn(C\equiv C-R)_2$ at room temperature led to the bis(alkyn-1-yl) complexes of platinum(II). Previously, the disubstituted platinum complexes had to be synthesised via a $(cod)Pt(C\equiv C-R)_2$ intermediate.⁴²



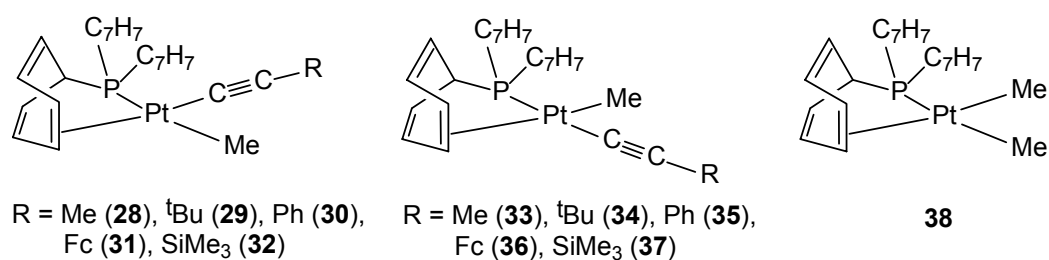
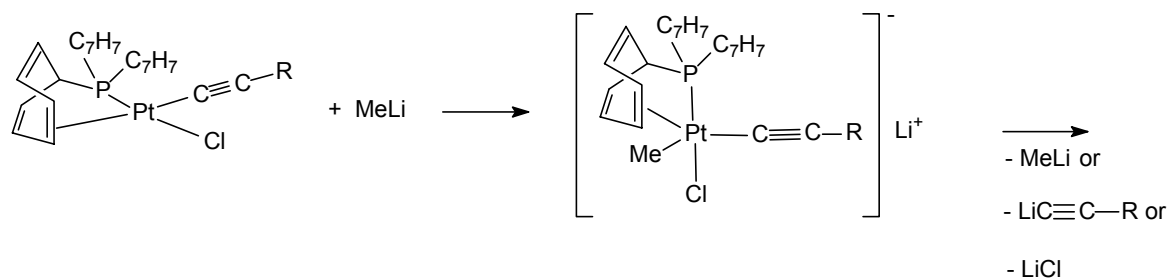
The molecular structure of **22** could be determined by X-ray analysis.



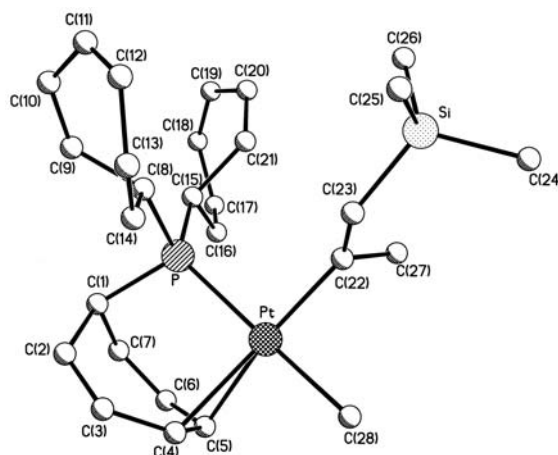
For the reactions with MeLi, the synthesis of the complexes $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-R)$ ($R = Me$ (**23**), tBu (**24**), Ph (**25**), Fc (**26**) and $SiMe_3$ (**27**)) was repeated.⁴² In the case of **27**, a single crystal was obtained and its molecular structure was determined by X-ray analysis.



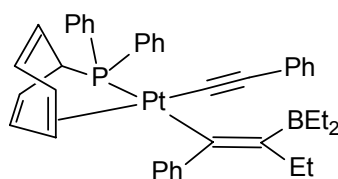
The chloro-function invites for substitution-reactions. However with MeLi, only product mixtures were obtained, and the products were analysed by various NMR experiments. The product distribution indicates that the reaction proceeds by nucleophilic addition of the methyl anion followed by elimination of LiCl, MeLi or $\text{LiC}\equiv\text{C-R}$. Here the latter also takes part in the reaction.



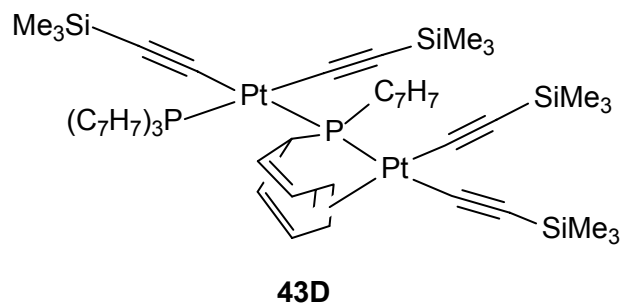
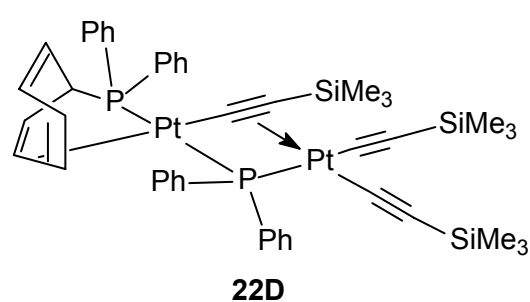
Treatment of **27** ($R = \text{SiMe}_3$) with an excess of MeLi gave the product **44** which is methylated at the $\text{C}\equiv\text{C}$ group, and could be characterised by X-ray structural analysis.



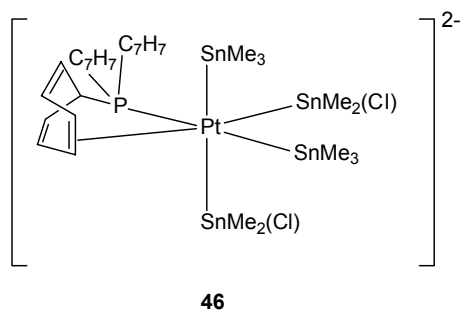
The 1,1-organoboration of alkyn-1-yl(chloro)platinum complexes proceeds very slowly or sometimes not at all. One possible explanation for this impeded reactivity is that the alkynyl group is in *trans* position with respect to the olefinic group. Compared to phosphorus, the olefinic group has a weaker *trans*-influence and the polarity of the $\text{Pt}-\text{C}\equiv$ bond is insufficient for organoborations. Due to the greater *trans*-influence of the phosphorus atom, di(alkyn-1-yl)platinum complexes, do react with BEt_3 at their respective alkynyl group, which is in *trans*-position to the phosphorus. Several new compounds were formed of which only a few could be characterised so far. One of the products is **21A** for which extensive NMR data was collected.



If the alkynyl group is substituted by a trimethylsilyl group, dinuclear complexes are formed (**22D**, **43D**) which exhibit interesting NMR spectra.



NMR spectroscopic investigations of the reaction of $[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl_2$ (**2**) with $LiSnMe_3$ revealed that one product was formed which gave very complex NMR spectra. Presumably, the obtained platinum(II) complex (**46**) is composed of four stannyl ligands and one phosphane ligand.



6. AUSBLICK

Um eine bessere Löslichkeit der Komplexe zu erlangen, können Cycloheptatrienylphosphane mit zwei Cyclohexyl- oder zwei ^tButyl-Resten synthetisiert werden. Hier kann nun auf den optimierten Syntheseweg des 1-Cyclohepta-2,4,6-trienyldiphenylphosphans zurückgegriffen werden, um auf analogem Weg die beiden Phosphane $\text{Cy}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ und $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)$ darzustellen.

Außerdem wäre es interessant, neue chirale Cycloheptatrienylphosphane wie beispielsweise das $\text{MePhP}(\text{C}_7\text{H}_7)$ herzustellen, indem zuerst das $\text{PhP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ dargestellt wird. Dieses wird anschließend mit Methyljodid zum entsprechenden Phosphonium-Salz umgesetzt. Das gewünschte Produkt kann durch reduktive Eliminierung eines Siebenringes und anschließender Umsetzung mit LiAlH_4 erhalten werden.

Des Weiteren sollten Komplexe des Typs $\text{MeP}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{PtL}_2$ dargestellt werden, bei denen L so gewählt wird, dass der Koaleszenzpunkt bei höherer Temperatur liegt, um die Dynamik dieses Systems untersuchen zu können.

Ein Schwerpunkt bei der Fortführung dieser Arbeit ist es, 1,1-Organoborierungsreaktionen weiter zu untersuchen. Dabei sollte die Löslichkeit der Komplexe erhöht werden, indem die oben beschriebenen Phosphane eingesetzt werden. Außerdem können 1,1-Organoborierungen von $(\text{cod})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_2$ mit BEt_3 durchgeführt werden, um zu untersuchen, wie stark die Reaktivität vom *trans*-Einfluss des Phosphors abhängt. Die 1,1-Organoborierung der Alkin-1-yl(chloro)platin-Komplexe kann verbessert werden, indem die Umsetzung nicht mit BEt_3 , sondern mit reaktiveren Boranen wie Triallylboran oder 1-Boradamantan durchgeführt wird.

7. LITERATUR

- [1] K. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 376, **1970**, 37-43.
- [2] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* 27, **1971**, 241-249.
- [3] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Winkau, *J. Am. Chem. Soc.* 97, **1975**, 2567-2568.
- [4] K. J. Brown, M. S. Berry, K. C. Waterman, D. Lingenfelter, J. R. Murdoch, *J. Am. Chem. Soc.* 106, **1984**, 4717-4723.
- [5] H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal, J. Korp, *Chem. Ber.* 114, **1981**, 1137-1149.
- [6] W. S. Knowles, *Chem. Res.* 16, **1983**, 106-112.
- [7] I. D. Hall, J. H. Ling, R. S. Nyholm, *Struct. Bonding* 15, **1973**, 3-51.
- [8] P. W. Clark, G. E. Hartwell, *Inorg. Chem.* 9, **1970**, 1948-1951.
- [9] J. L. S. Curtis, G. E. Hartwell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1898-1902.
- [10] J. L. S. Curtis, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* 80, **1974**, 119-127.
- [11] P. W. Clark, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* 96, **1975**, 451-459.
- [12] P. W. Clark, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* 97, **1975**, 117-129.
- [13] P. W. Clark, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* 102, **1975**, 387-396.
- [14] P. W. Clark, A. J. Jones, *J. Organomet. Chem.* 122, **1976**, C41-C48.
- [15] P. W. Clark, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* 139, **1977**, 385-401.
- [16] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 620, **1994**, 2108-2113.
- [17] K. Bauer, Dissertation Universität Bayreuth, **1995**.

-
- [18] C. K. Jørgensen, in *Absorption Spectra and Chemical Bonding*; Pergamon Press, Oxford, **1962**.
- [19] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **546**, **1997**, 267-275.
- [20] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **563**, **1998**, 227-233.
- [21] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **502**, **1995**, C1-C4.
- [22] S. Eibl, Dissertation Universität Bayreuth, **1998**.
- [23] M. Herberhold, W. Milius, S. Eibl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, **1999**, 341-346.
- [24] I. D. Hall, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **10**, **1971**, 1491-1493.
- [25] P. E. Garrou, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **71**, **1974**, 443-452.
- [26] M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **57B**, **2002**, 53-60.
- [27] J. A. Berson, M. R. Willcott III, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, **1966**, 2494-2502.
- [28] M. Görlitz, H. Günther, *Tetrahedron* **25**, **1969**, 4467-4480.
- [29] H. J. Reich, E. Ciganek, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, **1970**, 5166-5169.
- [30] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, **1969**, 781-853.
- [31] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *Z. Naturforsch.* **54B**, **1999**, 63-72.
- [32] M. Herberhold, W. Milius, A. Pfeifer, *Z. Naturforsch.* **58B**, **2003**, 1-10.
- [33] A. Pfeifer, Dissertation Universität Bayreuth, **2002**.
- [34] M. Herberhold, A. Pfeifer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **684**, **2003**, 300-307.
- [35] M. Herberhold, A. Pfeifer, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, **2002**, 2919-2929.

- [36] M. Herberhold, N. Akkus, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629, **2003**, 2458-2464.
- [37] M. Herberhold, N. Akkus, W. Milius, *Z. Naturforsch.* 58B, **2003**, 528-532.
- [38] T. Schmalz, Dissertation Universität Bayreuth, **2002**.
- [39] M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628, **2002**, 437-445.
- [40] M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628, **2002**, 979-986.
- [41] M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Inorg. Chim. Acta* 352, **2003**, 51-60.
- [42] M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 641, **2002**, 173-184.
- [43] A. Sebald, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1983**, 309-310.
- [44] A. Sebald, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1983**, 1293-1294.
- [45] A. Sebald, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 304, **1986**, 271-282.
- [46] B. Wrackmeyer, A. Sebald, *J. Organomet. Chem.* 544, **1997**, 105-114.
- [47] B. Wrackmeyer, C. Bihlmayer, M. Schilling, *Chem. Ber.* 116, **1983**, 3182-3191.
- [48] B. Wrackmeyer, K. H. von Locquenghien, *Main Group Met. Chem.* 13, **1990**, 387-406.
- [49] C. Bihlmayer, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* 36B, **1981**, 1265-1269.
- [50] B. Wrackmeyer, K. Horschler, *Organometallics* 9, **1990**, 1881-1886.
- [51] A. Berndt, *Angew. Chem.* 105, **1993**, 1034-1058.
- [52] B. Wrackmeyer, K. Horschler, *J. Organomet. Chem.* 399, **1990**, 1-10.
- [53] B. Wrackmeyer, *Polyhedron* 5, **1986**, 1709-1721.

- [54] G. Menz, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* 32B, **1977**, 1400-1407.
- [55] J. Hooz, R. Mortimer, *Tetrahedron Lett.* 11, **1976**, 805-808.
- [56] A. Schmidt, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* 33B, **1978**, 855-861.
- [57] B. Wrackmeyer, K. Wagner, S. T. Abu-Orabi, *J. Organomet. Chem.* 346, **1988**, 333-340.
- [58] B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 364, **1989**, 331-342.
- [59] S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* 39B, **1984**, 1037-1041.
- [60] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 153, **1978**, 153-164.
- [61] B. Wrackmeyer, K. Horchler, A. Sebal, L. H. Merwin, *Magn. Reson. Chem.* 28, **1990**, 465-469.
- [62] B. Wrackmeyer, G. Kehr, A. Sebal, J. Kümmerlen, *Chem. Ber.* 125, **1992**, 1597-1603.
- [63] B. Wrackmeyer, K. Horchler, R. Boese, *Angew. Chem.* 101, **1989**, 1563-1565.
- [64] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 132, **1977**, 213-221.
- [65] B. Wrackmeyer, S. Kundler, R. Boese, *Chem. Ber.* 126, **1993**, 1361-1370.
- [66] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 148, **1978**, 137-146.
- [67] R. Köster, G. Seidel, J. Süß, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 126, **1993**, 1107-1114.
- [68] C. Bihlmayer, S. T. Abu-Orabi, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 322, **1987**, 25-33.
- [69] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Z. Naturforsch.* 45B, **1990**, 437-446.
- [70] G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, *Inorg. Synth.* 27, **1990**, 243-249.
- [71] W. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* 79, **1957**, 352-356.
- [72] W. J. Bailey, S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.* 79, **1957**, 3567-3569.

- [73] K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber.* 92, **1959**, 1118-1126.
- [74] I. M. Al Najjar, *Inorg. Chim. Acta* 128, **1987**, 93-104.
- [75] T. S. Cameron, H. C. Clark, A. Linden, A. M. Nicholas, M. J. Hampden-Smith, *Inorg. Chim. Acta* 162, **1989**, 9-10.
- [76] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, in *NMR-Basic Principles and Progress* 16; P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Ed.); Springer, Berlin, **1979**.
- [77] H. C. Clark, A. M. d. Nicholas, *Magn. Reson. Chem.* 28, **1990**, 99-103.
- [78] D. H. Farrar, G. Ferguson, *J. Crystallograph. Spect. Research* **1982**, 465-471.
- [79] A. Syed, E. D. Stevens, S. G. Cruz, *Inorg. Chem.* 23, **1984**, 3673-3674.
- [80] A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* 38B, **1983**, 1156-1158.
- [81] C. Stader, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 295, **1985**, C11-C15.
- [82] A. Sebald, C. Stader, B. Wrackmeyer, W. Bensch, *J. Organomet. Chem.* 311, **1986**, 233-242.
- [83] U. Behrens, K. Hoffmann, J. Kopf, J. Moritz, *J. Organomet. Chem.* 117, **1976**, 91-98.
- [84] H. Ogawa, K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Organometallics* 7, **1988**, 2257-2260.
- [85] A. Furlani, M. V. Russo, S. Licoccia, C. Guastini, *Inorg. Chim. Acta* 33, **1979**, L125-L127.
- [86] K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* 348, **1988**, C12-C14.
- [87] P. J. Stang, M. H. Kowalski, *J. Am. Chem. Soc.* 111, **1989**, 3356-3362.
- [88] H. Lang, A. del Villar, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* 587, **1999**, 284-289.
- [89] C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. F. Lappert, K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 46-50.

-
- [90] D. C. Smith Jr., C. M. Haar, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **19**, **2000**, 1427-1433.
- [91] S. P. Nolan, Bonding Energetics of Organometallic Compounds in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, R. B. King (Ed.); Wiley, New York, **1994**.
- [92] U. Schubert, K. H. Dötz, *Z. Naturforsch.* **39B**, **1984**, 1624-1625.
- [93] B. Wrackmeyer, *Coord. Chem. Rev.* **145**, **1995**, 125-156.
- [94] B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Angew. Chem.* **103**, **1991**, 1374-1376.
- [95] B. Wrackmeyer, S. Kundler, W. Milius, R. Boese, *Chem. Ber.* **127**, **1994**, 333-342.
- [96] B. W. Davies, R. J. Puddephatt, N. C. Payne, *Can. J. Chem.* **50**, **1972**, 2276-2284.
- [97] H. C. Clark, L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, **1973**, 3812-3813.
- [98] H. C. Clark, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **10**, **1971**, 18-25.
- [99] N. Chaudhury, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **20**, **1981**, 467-470.
- [100] T.-M. Huang, J.-T. Chen, G.-H. Lee, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, **1993**, 1170-1171.
- [101] J. X. McDermott, M. E. Wilson, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, **1976**, 6529-6536.
- [102] G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.* **425**, **1992**, 113-117.
- [103] W. E. Davidsohn, M. C. Henry, *Chem. Rev.* **67**, **1967**, 73-106.
- [104] B. Wrackmeyer, in *Organometallic Synthesis Vol. 3*; R. B. King, J. J. Eisch (Ed.); Elsevier, New York, **1986**, 572-575.

8. ANHANG

NMR-Daten ausgewählter Verbindungen:

Die Kopplungskonstanten sind wie folgt angegeben:

| | |
|-----|---------------------------------|
| () | $^nJ(^1\text{H},\text{X})$ |
| [] | $^nJ(^{31}\text{P},\text{X})$ |
| { } | $^nJ(^{195}\text{Pt},\text{X})$ |
| < > | $^nJ(^{29}\text{Si},\text{X})$ |
| | $^nJ(^{77}\text{Se},\text{X})$ |

Cycloheptatrienylphosphan-Verbindungen und deren Ausgangsprodukte:

$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ in CDCl_3 :

$M = 250.54 \text{ g/mol}$

| $^1\text{H-NMR}$ | | $^{13}\text{C-NMR}$ | | $^{31}\text{P-NMR}$ |
|------------------|--------------|---------------------|--------------|---------------------|
| Me | 0.26 d [4.5] | Me | 3.5 d [11.2] | -248.7 s |

$\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3^{17}$ (1) in C_6D_6 :

$M = 304.37 \text{ g/mol}$

| $^1\text{H-NMR}$ | | $^{13}\text{C-NMR}$ | | $^{31}\text{P-NMR}$ |
|------------------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------|
| H^1 | 2.28 dt (7.1) [2.2] | C^1 | 36.5 d [16.4] | -13.7 s |
| $\text{H}^{2,7}$ | 5.12 m | $\text{C}^{2,7}$ | 119.3 d [12.0] | |
| $\text{H}^{3,6}$ | 6.05 m | $\text{C}^{3,6}$ | 127.0 d [7.6] | |
| $\text{H}^{4,5}$ | 6.40 m | $\text{C}^{4,5}$ | 131.2 s | |

$\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_4\text{BF}_4^{17}$ in Aceton- d_6 :

$M = 482.31 \text{ g/mol}$

| $^1\text{H-NMR}$ | | $^{13}\text{C-NMR}$ | | $^{31}\text{P-NMR}$ |
|------------------|---------------------|---------------------|---------------|---------------------|
| H^1 | 3.27 dt (4.5) [6.6] | C^1 | 30.5 d [29.4] | 34.7 s |
| $\text{H}^{2,7}$ | 5.17 m | $\text{C}^{2,7}$ | 101.6 s | |
| $\text{H}^{3,6}$ | 6.49 m | $\text{C}^{3,6}$ | 130.6 d [5.7] | |
| $\text{H}^{4,5}$ | 6.60 m | $\text{C}^{4,5}$ | 131.3 s | |

Ph₂P(C₇H₇) (3) in CDCl₃:

M = 276.32 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR |
|--------------------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------|
| H ¹ | 2.95 dt (7.0) [5.8] | C ¹ | 38.5 d [7.8] | - 12.5 s |
| H ^{2,7} | 5.24 m | C ^{2,7} | 122.5 d [16.1] | |
| H ^{3,6} | 6.21 m | C ^{3,6} | 126.9 d [10.2] | |
| H ^{4,5} | 6.64 m | C ^{4,5} | 131.4 d [1.3] | |
| Ph | 7.28–7.33 m | Ph ⁱ | 137.6 d [14.6] | |
| | 7.37–7.45 m | Ph ^o | 128.3 d [6.8] | |
| | | Ph ^m | 133.3 d [18.4] | |
| | | Ph ^p | 128.7 s | |

Ph₂P(C₇H₇)₂Br (4) in CDCl₃:

M = 447.35 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|----------------|---------------------|
| H ¹ | 4.90 dt (7.7) [13.8] | C ¹ | 32.2 d [52.4] | 20.9 s |
| H ^{2,7} | 5.32 m | C ^{2,7} | 112.4 d [2.8] | |
| H ^{3,6} | 5.92 m | C ^{3,6} | 130.0 d [11.4] | |
| H ^{4,5} | 6.26 m | C ^{4,5} | 130.6 s | |
| Ph | 7.53–7.60 m | Ph ⁱ | 115.0 d [75.9] | |
| | 7.70–7.89 m | Ph ^o | 131.6 d [10.6] | |
| | | Ph ^m | 130.3 d [11.4] | |
| | | Ph ^p | 135.3 d [3.2] | |

MeP(C₇H₇)₂ (6) in CDCl₃:

M = 228.27 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR |
|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------|
| H ¹ | 2.29 dt (7.3) [4.1] | C ¹ | 39.1 d [12.1] | -27.4 s |
| H ² , H ⁷ | 5.18 m, 5.28 m | C ² , C ⁷ | 121.6 d [9.3], 123.5 d [14.4] | |
| H ^{3,6} | 6.17 m | C ³ , C ⁶ | 127.1 d [7.0], 126.7 d [9.3] | |
| H ^{4,5} | 6.49 m | C ^{4,5} | 131.4 d [0.6], 131.3 d [1.7] | |
| Me | 1.03 d [3.2] | Me | 8.3 d [18.9] | |

MeP(C₇H₇)₃I (5) in CDCl₃:

M = 446.31 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|---------------|---------------------|
| H ¹ | 4.43 dt (8.1) [15.2] | C ¹ | 33.4 d [44.3] | 45.3 s |
| H ^{2,7} | 5.37 m | C ^{2,7} | 113.2 d [4.2] | |
| H ^{3,6} | 6.36 m | C ^{3,6} | 131.1 d [8.5] | |
| H ^{4,5} | 6.44 m | C ^{4,5} | 131.6 s | |
| Me | 1.60 d [13.2] | Me | 6.6 d [36.5] | |

Me₂P(C₇H₇) (8) in CDCl₃:

M = 152.05 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR |
|--------------------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------|
| H ¹ | 2.01 dt (7.1) [5.8] | C ¹ | 42.3 d [7.0] | -43.7 s |
| H ^{2,7} | 5.22 m | C ^{2,7} | 123.3 d [12.9] | |
| H ^{3,6} | 6.17 m | C ^{3,6} | 126.9 d [8.9] | |
| H ^{4,5} | 6.48 m | C ^{4,5} | 131.3 d [0.6] | |
| Me | 1.00 d [2.2] | Me | 12.4 d [14.4] | |

Me₂P(C₇H₇)₂I (7) in CDCl₃:

M = 369.87 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR |
|--------------------|---------------------|---------------------|---------------|---------------------|
| H ¹ | 4.52 m (8.4) [16.7] | C ¹ | 34.9 d [49.4] | 40.5 s |
| H ^{2,7} | 5.44 m | C ^{2,7} | 115.3 d [4.2] | |
| H ^{3,6} | 6.42 m | C ^{3,6} | 131.8 d [9.5] | |
| H ^{4,5} | 6.46 m | C ^{4,5} | 132.0 s | |
| Me | 1.94 d [13.4] | Me | 6.3 d [35.8] | |

O=P(C₇H₇)₃¹⁷ in C₆D₆ bei RT:

M = 320.40 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR |
|--------------------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------|
| H ¹ | 2.06 dt (6.3) [6.3] | C ¹ | 35.2 d [75.5] | 48.9 s |
| H ^{2,7} | 5.14 m | C ^{2,7} | 103.5 s | |
| H ^{3,6} | 6.06 m | C ^{3,6} | 128.0 d [11.5] | |
| H ^{4,5} | 6.26 m | C ^{4,5} | 130.0 s | |

S=P(C₇H₇)₃¹⁷ in C₆D₆ bei RT:

M = 336.44 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR |
|--------------------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------|
| H ¹ | 1.96 dt (6.2) [6.2] | C ¹ | 36.7 d [60.5] | 56.1 s |
| H ^{2,7} | 5.13 m | C ^{2,7} | 103.9 s | |
| H ^{3,6} | 6.03 m | C ^{3,6} | 127.2 d [12.5] | |
| H ^{4,5} | 6.26 m | C ^{4,5} | 129.9 s | |

Se=P(C₇H₇)₃¹⁷ in C₆D₆ bei RT:

M = 383.33 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ⁷⁷ Se-NMR |
|--------------------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------------|
| H ¹ | 2.02 dt (6.4) [6.4] | C ¹ | 33.8 d [53.1] | 42.8 s [750] | -499.9 d [750] |
| H ^{2,7} | 5.04 m | C ^{2,7} | 104.2 s | | |
| H ^{3,6} | 6.05 m | C ^{3,6} | 127.1 d [12.2] | | |
| H ^{4,5} | 6.29 m | C ^{4,5} | 130.0 s | | |

O=PPh₂(C₇H₇) (9a) in CDCl₃:

M = 292.32 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR |
|--------------------|----------------------------|---------------------|----------------|---------------------|
| H ¹ | 2.36 dt (5.4) [5.5] | C ¹ | 38.4 d [81.4] | 34.4 s |
| H ^{2,7} | 5.32 m | C ^{2,7} | 114.1 d [2.3] | |
| H ^{3,6} | 6.18 m | C ^{3,6} | 127.6 d [14.2] | |
| H ^{4,5} | 6.64 m | C ^{4,5} | 130.9 s | |
| Ph | 7.31–7.49 m 7.65–7.73 m | Ph ⁱ | 129.7 d [96.0] | |
| | | Ph ^o | 131.2 d [9.3] | |
| | | Ph ^m | 128.7 d [11.7] | |
| | | Ph ^p | 132.1 d [3.0] | |

S=PPh₂(C₇H₇) (9b) in CDCl₃:

M = 308.39 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR |
|--------------------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------|
| H ¹ | 2.68 dt (6.0) [7.3] | C ¹ | 39.5 d [66.2] | 47.4 s |
| H ^{2,7} | 5.42 m | C ^{2,7} | 115.6 s | |
| H ^{3,6} | 6.30 m | C ^{3,6} | 127.1 d [15.5] | |
| H ^{4,5} | 6.68 m | C ^{4,5} | 130.9 s | |
| Ph | 7.36–7.48 m | Ph ⁱ | 131.8 d [81.2] | |
| | 7.75–7.84 m | Ph ^o | 131.5 d [9.7] | |
| | | Ph ^m | 128.7 d [12.1] | |
| | | Ph ^p | 131.7 d [3.0] | |

Se=PPh₂(C₇H₇) (9c) in CDCl₃:

M = 355.28 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ⁷⁷ Se-NMR |
|--------------------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------------|
| H ¹ | 2.76 dt (5.8) [8.5] | C ¹ | 38.9 d [59.3] | 42.6 s [739.5] | -396.3 d [739.5] |
| H ^{2,7} | 5.37 m | C ^{2,7} | 116.3 s | | |
| H ^{3,6} | 6.30 m | C ^{3,6} | 126.9 d [15.9] | | |
| H ^{4,5} | 6.66 m | C ^{4,5} | 131.0 s | | |
| Ph | 7.34–7.46 m | Ph ⁱ | 130.5 d [73.0] | | |
| | 7.75–7.84 m | Ph ^o | 132.0 d [10.0] | | |
| | | Ph ^m | 128.7 d [12.1] | | |
| | | Ph ^p | 131.7 d [3.0] | | |

O=PMe(C₇H₇)₂ (10a) in CDCl₃:

M = 244.27 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|
| H ¹ | 2.20 dt (6.7) [10.2] | C ¹ | 38.8 d [74.0] | 49.9 s |
| H ^{2,7} | 5.22 m, 5.40 m | C ^{2,7} | 114.0 d [1.9], 114.4 d [3.4] | |
| H ^{3,6} | 6.32 m | C ^{3,6} | 128.4 d [12.1], 128.5 d [12.7] | |
| H ^{4,5} | 6.58 m | C ^{4,5} | 130.7 s, 131.2 s | |
| Me | 1.58 d [12.1] | Me | 11.2 d [65.7] | |

S=PMe(C₇H₇)₂ (10b) in CDCl₃:

M = 260.34 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|
| H ¹ | 2.33 dt (6.5) [10.1] | C ¹ | 40.3 d [58.9] | 54.1 s |
| H ^{2,7} | 5.27 m, 5.46 m | C ^{2,7} | 114.9 d [1.5], 115.6 d [1.5] | |
| H ^{3,6} | 6.34 m | C ^{3,6} | 127.9 d [13.4], 128.1 d [13.1] | |
| H ^{4,5} | 6.59 m | C ^{4,5} | 130.6 s, 131.3 s | |
| Me | 1.75 d [12.4] | Me | 15.5 d [51.7] | |

Se=PMe(C₇H₇)₂ (10c) in CDCl₃:

M = 307.23 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ⁷⁷ Se-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|----------------------|
| H ¹ | 2.46 dt (6.3) [10.5] | C ¹ | 39.5 d [51.7] | 44.0 s [712.7] | -428.4 d [712.7] |
| H ^{2,7} | 5.25 m, 5.44 m | C ^{2,7} | 115.5 d [1.5], 116.5 s | | |
| H ^{3,6} | 6.34 m | C ^{3,6} | 127.8 d [13.8], 128.0 d [13.1] | | |
| H ^{4,5} | 6.58 m | C ^{4,5} | 130.7 s, 131.4 s | | |
| Me | 1.91 d [12.5] | Me | 15.6 d [44.7] | | |

O=PMe₂(C₇H₇) (11a) in CDCl₃:

M = 168.05 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|----------------|---------------------|
| H ¹ | 2.08 dt (6.2) [11.1] | C ¹ | 38.9 d [74.2] | 40.6 s |
| H ^{2,7} | 5.42 m | C ^{2,7} | 113.9 d [1.9] | |
| H ^{3,6} | 6.36 m | C ^{3,6} | 128.4 d [12.5] | |
| H ^{4,5} | 6.45 m | C ^{4,5} | 131.2 s | |
| Me | 1.55 d [12.6] | Me | 11.2 d [65.3] | |

S=PMe₂(C₇H₇) (11b) in CDCl₃:

M = 184.12 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|----------------|---------------------|
| H ¹ | 2.17 dt (6.5) [10.1] | C ¹ | 43.2 d [60.4] | 43.1 s |
| H ^{2,7} | 5.40 m | C ^{2,7} | 117.3 d [1.1] | |
| H ^{3,6} | 6.37 m | C ^{3,6} | 128.6 d [13.0] | |
| H ^{4,5} | 6.62 m | C ^{4,5} | 131.1 s | |
| Me | 1.75 d [12.7] | Me | 18.9 d [54.3] | |

Se=PMe₂(C₇H₇) (11c) in CDCl₃:

M = 231.01 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|----------------|---------------------|
| H ¹ | 2.30 dt (7.3) [10.9] | C ¹ | 42.6 d [53.7] | 27.4 s [698.1] |
| H ^{2,7} | 5.42 m | C ^{2,7} | 117.9 s | |
| H ^{3,6} | 6.39 m | C ^{3,6} | 128.0 d [14.2] | |
| H ^{4,5} | 6.61 m | C ^{4,5} | 131.2 s | |
| Me | 1.92 d [12.8] | Me | 19.0 d [47.7] | |

Halogenoplatin(II)-Verbindungen:**(cod)PtCl₂** in CDCl₃:

M = 374.17 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|---------------|---------------------|-----------------|-----------------------|
| H ¹ | 5.60 t (33.1) | C ¹ | 100.1 s {152.1} | 1176.0 s |
| H ^{2a} | 2.25 m | C ² | 30.9 s | |
| H ^{2b} | 2.69 m | | | |

[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtCl₂ (2)³⁸ in CDCl₃ bei RT:

M = 570.36 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| H ¹ | 3.29 dt (7.4) [11.6] | C ¹ | 33.9 d [33.6] {26.6} | 105.8 s {3930} | 500.3 d {3930} |
| H ^{2,7} | 5.45 m [8.7] | C ^{2,7} | 117.1 s {46.2} | | |
| H ^{3,6} | 6.28 m, 6.32 m | C ^{3,6} | 128.6 d [10.1] {26.4} | | |
| H ^{4,5} | 6.28 m, 6.32 m | C ^{4,5} | 114.0 br | | |

[Ph₂P(η^2 -C₇H₇)]PtCl₂ (12) in CDCl₃:

M = 542.30 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| H ¹ | 4.73 dt (8.4) [13.6] | C ¹ | 38.3 d [31.4] | 97.3 s {4137.4} | 549.4 d [4137.4] |
| H ^{2,7} | 5.83 m | C ^{2,7} | 130.7 d [1.7] | | |
| H ^{3,6} | 6.53 m | C ^{3,6} | 130.4 d [11.2] {36.7} | | |
| H ^{4,5} | 5.95 m {18.6} | C ^{4,5} | 80.9 s {143.7} | | |
| Ph | 7.45–7.49 m | Ph ⁱ | 125.0 d [60.1] | | |
| | 7.78–7.86 m | Ph ^o | 133.8 d [9.4] | | |
| | | Ph ^m | 128.6 d [11.1] | | |
| | | Ph ^p | 132.3 d [2.9] | | |

cis-[Ph₂P(η^2 -C₇H₇)]₂PtCl₂ (13) in CDCl₃:

M = 818.62 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|-------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| H ¹ | 2.23 m | C ¹ | 38.4 dd [15.9] [40.7] | 14.0 s {3665.8} | 134.2 t [3665.8] |
| H ^{2,7} | 5.27 m | C ^{2,7} | 117.5 s | | |
| H ^{3,6} | 6.13 m | C ^{3,6} | 125.8 d [12.8] | | |
| H ^{4,5} | 6.44 m | C ^{4,5} | 130.4 s | | |
| Ph | 7.35–7.38 m | Ph ⁱ | 128.4 d [52.0] | | |
| | 7.44–7.48 m | Ph ^o | 134.0 d [9.3] | | |
| | | Ph ^m | 128.2 d [10.6] | | |
| | | Ph ^p | 131.3 s | | |

[Me(C₇H₇)P(η^2 -C₇H₇)]PtCl₂ (14) in CDCl₃:

M = 494.26 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| H ¹ | 3.64 dt (7.9) [12.9] | C ¹ | 35.8 d [33.1] | 102.4 s {3909.6} | 521.0 d [3909.6] |
| H ^{2,7} | 5.66 m | C ^{2,7} | 128.7 s | | |
| H ^{3,6} | 6.38 m | C ^{3,6} | 123.7 d [9.9] {48.5} | | |
| H ^{4,5} | 6.11 m {31.3} | C ^{4,5} | 105.8 d [8.7] {74.6} | | |
| Me | 1.62 d (11.1) {23.2} | Me | 6.3 d [36.9] | | |

[Me₂P(η^2 -C₇H₇)]₂PtCl₂ (15) in CDCl₃:

M = 418.16 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|----------------|---------------------|-----------------------|
| H ¹ | 4.00 dt (8.7) [13.0] | C ¹ | 36.4 d [33.5] | 94.5 s {3916.7} | 528.7 d [3916.7] |
| H ^{2,7} | 5.83 m | C ^{2,7} | 129.8 s | | |
| H ^{3,6} | 6.50 m | C ^{3,6} | 130.2 d [11.7] | | |
| H ^{4,5} | 6.01 m {19.4} | C ^{4,5} | 79.2 s {152.8} | | |
| Me | 1.63 d [11.7] {11.0} | Me | 8.9 d [39.6] | | |

Alkin-1-yl- und Organyl-Verbindungen und deren Ausgangsprodukte:**[Ph₂P(η^2 -C₇H₇)]PtCl(C \equiv C-Me) (16) in CD₂Cl₂:**

M = 545.91 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|
| H ¹ | 4.83 dt (8.5) [13.3] | C ¹ | 39.6 d [30.5] {4.9} | 85.6 s {4210.0} | 92.1 d [4210.0] |
| H ^{2,7} | 5.60 m | C ^{2,7} | 128.5 s | | |
| H ^{3,6} | 6.45 m | C ^{3,6} | 130.3 d [10.6] | | |
| H ^{4,5} | 5.99 m {40.3} | C ^{4,5} | 95.1 s {60.2} | | |
| Ph | 7.38–7.46 m | Ph ⁱ | 128.5 d [69.9] | | |
| | 7.82–7.87 m | Ph ^o | 134.3 d [8.7] {25.2} | | |
| Me | 1.70 s {19.1} | Ph ^m | 128.7 d [11.7] | | |
| | | Ph ^p | 132.0 s | | |
| | | PtC \equiv | 76.8 d [18.3] {1523.8} | | |
| | | \equiv C-R | 107.4 s {402.0} | | |
| | | Me | 6.5 s {26.3} | | |

[Ph₂P(η^2 -C₇H₇)]PtCl(C \equiv C-Ph) (17) in CD₂Cl₂:

M = 607.98 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|
| H ¹ | 4.97 dt (8.8) [13.2] | C ¹ | 39.4 d [30.9] {5.3} | 87.3 s {4156.1} | 92.4 d [4156.1] |
| H ^{2,7} | 5.70 m | C ^{2,7} | 127.7 s | | |
| H ^{3,6} | 6.54 m | C ^{3,6} | 129.9 d [10.6] | | |
| H ^{4,5} | 6.11 m {42.5} | C ^{4,5} | 96.4 s {58.3} | | |
| Ph | 6.81–6.85 m | Ph ⁱ | 126.5 d [62.7] | | |
| | 7.04–7.07 m | Ph ^o | 134.0 d [10.0] {25.4} | | |
| | 7.41–7.55 m | Ph ^m | 128.6 d [11.0] | | |
| | 7.87–7.94 m | Ph ^p | 131.8 d [2.8] | | |
| | | PtC \equiv | 92.1 d [16.7] {1543.5} | | |
| | | \equiv C-R | 110.6 s {424.5} | | |
| | | Ph | 126.2 s, 126.4 s | | |
| | | | 129.0 s, 131.1 s | | |

[Ph₂P(η^2 -C₇H₇)]PtCl(C \equiv C-SiMe₃) (18) in CD₂Cl₂:

M = 604.06 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR | ²⁹ Si-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------|
| H ¹ | 4.85 dt (8.6) [13.3] | C ¹ | 39.2 d [30.7] {5.0} | 86.8 s {4192.2} | 97.7 d [4192.2] | -20.7 d [0.7] {33.9} |
| H ^{2,7} | 5.62 m | C ^{2,7} | 128.5 s | | | |
| H ^{3,6} | 6.48 m | C ^{3,6} | 130.0 d [10.2] | | | |
| H ^{4,5} | 6.11 m {36.5} | C ^{4,5} | 96.9 s {53.6} | | | |
| Ph | 7.36–7.52 m | Ph ⁱ | 126.3 d [62.3] | | | |
| | 7.84–7.92 m | Ph ^o | 134.2 d [9.3] {27.5} | | | |
| Me | -0.29 s {23.2} | Ph ^m | 128.4 d [11.0] | | | |
| | <119.5> | Ph ^p | 131.7 d [2.9] | | | |
| | | PtC \equiv | 107.1 d [15.9] {1468.4} | | | |
| | | \equiv C-R | 117.1 s {336.5} | | | |
| | | Me | 0.2 s | | | |

[Ph₂P(η²-C₇H₇)]Pt(C≡C-H)₂ (**19**) in CD₂Cl₂:

M = 521.46 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| H ¹ | 4.98 dt (8.6) [13.7] | C ¹ | 39.4 d [26.0] {11.0} | 99.7 s {2745.2} | -51.3 d [2745.2] |
| H ^{2,7} | 5.63 m | C ^{2,7} | 129.8 d [3.3] | | |
| H ^{3,6} | 6.45 m | C ^{3,6} | 130.0 d [11.3] | | |
| H ^{4,5} | 6.29 m {44.4} | C ^{4,5} | 91.8 s {58.2} | | |
| Ph | 7.42–7.51 m | Ph ⁱ | 129.2 d [36.0] | | |
| | 7.85–7.93 m | Ph ^o | 134.2 d [9.8] {18.0} | | |
| H | 2.60 d [2.3] {67.3} | Ph ^m | 128.5 d [10.4] | | |
| | 2.32 d [7.0] {43.8} | Ph ^p | 131.4 d [2.5] | | |
| | | PtC≡ | 96.8 d [29.2] | | |
| | | ≡C-H | 99.1 d [2.2] {425.1} | | |
| | | PtC≡ | 104.2 d [162.1] | | |
| | | ≡C-H | 89.9 d [33.7] {296.5} | | |

[Ph₂P(η²-C₇H₇)]Pt(C≡C-Me)₂ (**20**) in CD₂Cl₂:

M = 549.51 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-----------------------|
| H ¹ | 4.85 dt (8.5) [13.2] | C ¹ | 39.1 d [24.9] {9.1} | 99.0 s {2744.5} | -18.9 d [2744.5] |
| H ^{2,7} | 5.51 m | C ^{2,7} | 128.8 d [3.8] | | |
| H ^{3,6} | 6.32 m | C ^{3,6} | 130.3 d [11.3] | | |
| H ^{4,5} | 6.11 m {42.2} | C ^{4,5} | 89.5 s {59.1} | | |
| Ph | 7.30–7.44 m | Ph ⁱ | 128.9 d [24.8] | | |
| | 7.86–7.94 m | Ph ^o | 134.2 d [9.9] {18.4} | | |
| Me | 2.01 d [2.1] {13.3} | Ph ^m | 128.3 d [10.2] | | |
| | 1.80 d [2.1] {21.5} | Ph ^p | 130.9 d [2.5] | | |
| | | PtC≡ | 76.7 d [15.3] {1457.0} | | |
| | | ≡C-R | 108.4 d [1.9] {427.7} | | |
| | | PtC≡ | 97.6 d [167.8] {1140.6} | | |
| | | ≡C-R | 98.1 d [34.7] {301.4} | | |
| | | Me | 6.1 d [1.5] {26.7} | | |
| | | | 6.0 d [3.2] {24.1} | | |

[Ph₂P(η²-C₇H₇)]Pt(C≡C-Ph)₂ (**21**) in CD₂Cl₂:

M = 673.65 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|---|---------------------|-----------------------|
| H ¹ | 4.96 dt (8.7) [13.7] | C ¹ | 39.8 d [25.4] {10.8} | 100.1 s {2727.1} | -25.5 d [2727.1] |
| H ^{2,7} | 5.62 m | C ^{2,7} | 130.2 d [3.3] | | |
| H ^{3,6} | 6.45 m | C ^{3,6} | 130.7 d [11.4] | | |
| H ^{4,5} | 6.37 m {45.2} | C ^{4,5} | 91.5 s {59.0} | | |
| Ph | 6.95–7.05 m | Ph ⁱ | 128.7 d [50.7] | | |
| | 7.13–7.21 m | Ph ^o | 134.6 d [9.8] {18.3} | | |
| | 7.32–7.51 m | Ph ^m | 128.9 d [10.5] | | |
| | 7.89–7.97 m | Ph ^p | 131.6 d [2.6] | | |
| | | PtC≡ | 90.6 d [15.5] {1562.2} | | |
| | | ≡C-R | 113.9 d [2.3] {421.6} | | |
| | | PtC≡ | 111.5 d [166.2] {1142.9} | | |
| | | ≡C-R | 105.1 d [34.0] {295.5} | | |
| | | Ph | 126.3 s, 126.5 s, 127.2 d [1.5], 127.7 d [3.6], 128.1 s, 128.3 s 131.3 s, 131.8 s | | |

[Ph₂P(η²-C₇H_{7))]Pt(C≡C-Ph)(PhC=C(Et)BEt₂) (21A)} in CD₂Cl₂:

| ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| C ¹ | 39.7 d [13.2] | 92.0 s {1899.6} | 286.2 d [1899.6] |
| C ^{4,5} | 90.1 s {82.6} | | |
| Pt-C≡- | 100.7 d [13.2] | | |
| ≡C-Ph | 114.8 d [1.7] | | |
| Pt-C= | 159.9 d [121] | | |
| =C-B | 153.0 br | | |
| =C-C(Ph ⁱ) | 150.6 d [3.7] | | |
| =C-CH ₂ - | 27.6 d [12.1] {70.2} | | |
| =C-C-CH ₃ | 16.8 s | | |
| B-CH ₂ - | 22.4 br | | |
| B-C-CH ₃ | 9.7 s | | |

[Ph₂P(η²-C₇H_{7))]Pt(C≡C-SiMe₃)₂ (22)} in CD₂Cl₂:

M = 665.82 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR | ²⁹ Si-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|---|
| H ¹ | 4.92 dt (8.6) [13.3] | C ¹ | 39.6 d [25.2] {11.0} | 99.6 s {2687.6} | -3.9 d [2687.6] | -22.1 d [3.5] {24.4} -21.3 d [1.4] {37.1} |
| H ^{2,7} | 5.55 m | C ^{2,7} | 130.1 d [3.6] | | | |
| H ^{3,6} | 6.36 m | C ^{3,6} | 130.4 d [11.2] | | | |
| H ^{4,5} | 6.22 m {43.8} | C ^{4,5} | 92.7 s {54.0} | | | |
| Ph | 7.30–7.45 m | Ph ⁱ | 128.4 d [50.2] | | | |
| | 7.85–7.93 m | Ph ^o | 134.6 d [10.0] {18.1} | | | |
| Me | -0.21 s, 0.15 s | Ph ^m | 128.7 d [10.4] | | | |
| | | Ph ^p | 131.5 d [2.5] | | | |
| | | PtC≡ | 108.1 d [14.4] {1433.2} | | | |
| | | ≡C-R | 119.1 d [1.7] {409.5} | | | |
| | | PtC≡ | 131.6 d [152.8] {1086.4} | | | |
| | | ≡C-R | 108.4 d [27.2] {259.8} | | | |
| | | Me | 1.2 s {2.8}, 0.4 d [0.6] {3.4} | | | |

[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H_{7))]PtCl(C≡C-Me) (23)} in CD₂Cl₂:

M = 573.96 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|
| H ¹ | 2.45 dt (6.5) [10.0] | C ¹ | 34.1 d [43.1] {55.3} | 92.0 s {3966} | 70.2 d [3966] |
| H ^{2,7} | 5.20 m [7.2] | C ^{2,7} | 112.6 s, 113.0 s | | |
| | 5.26 m [7.4] | C ^{3,6} | 126.6 d [11.5] | | |
| H ^{3,6} | 6.29 m | | 126.9 d [11.5] | | |
| H ^{4,5} | 6.61 m | C ^{4,5} | 130.4 s, 130.5 s | | |
| H ^{1'} | 4.59 dt (9.1) [11.7] | C ^{1'} | 34.4 d [25.9] | | |
| H ^{2',7'} | 5.70 m [9.3] | C ^{2',7'} | 127.7 s {51.4} | | |
| H ^{3',6'} | 6.49 m | C ^{3',6'} | 130.0 d [9.7] | | |
| H ^{4',5'} | 5.92 m {37.5} | C ^{4',5'} | 95.7 s {60.1} | | |
| Me | 1.83 s [18.2] | PtC≡ | 77.8 d [17.2] {1525.9} | | |
| | | ≡C-R | 105.4 s {416.6} | | |
| | | Me | 5.7 s {27.0} | | |

$[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-tBu)$ (**24**) in CD_2Cl_2 :

M = 616.04 g/mol

| 1H -NMR | | ^{13}C -NMR | | ^{31}P -NMR | ^{195}Pt -NMR |
|-------------|----------------------|---------------|------------------------|---------------|-----------------|
| H^1 | 2.41 dt (6.5) [10.1] | C^1 | 34.0 d [43.4] {56.3} | 91.2 s {3979} | 59.4 d [3978] |
| $H^{2,7}$ | 5.18 m [6.7] | $C^{2,7}$ | 111.9 s, 112.8 s | | |
| | 5.38 m [6.7] | $C^{3,6}$ | 126.5 d [12.1] | | |
| $H^{3,6}$ | 6.30 m | | 126.8 d [11.3] | | |
| $H^{4,5}$ | 6.63 m | $C^{4,5}$ | 130.5 s, 130.7 s | | |
| $H^{1'}$ | 4.69 dt (8.6) [12.0] | $C^{1'}$ | 33.6 d [26.0] | | |
| $H^{2',7'}$ | 5.73 m [9.0] | $C^{2',7'}$ | 127.6 s {53.2} | | |
| $H^{3',6'}$ | 6.51 m | $C^{3',6'}$ | 130.4 d [10.1] | | |
| $H^{4',5'}$ | 5.94 m {36.9} | $C^{4',5'}$ | 95.9 s {58.7} | | |
| tBu | 1.01 s | $PtC\equiv$ | 78.2 d [17.0] {1594.8} | | |
| | | $\equiv C-R$ | 117.9 s {396.9} | | |
| | | tBu | 28.9 s, 31.3 s | | |

$[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-Ph)$ (**25**) in CD_2Cl_2 :

M = 636.03 g/mol

| 1H -NMR | | ^{13}C -NMR | | ^{31}P -NMR | ^{195}Pt -NMR |
|-------------|----------------------|---------------|------------------------|---------------|-----------------|
| H^1 | 2.49 dt (6.6) [10.1] | C^1 | 34.2 d [42.8] {56.0} | 93.6 s {3915} | 67.2 d [3916] |
| $H^{2,7}$ | 5.25 m [7.0] | $C^{2,7}$ | 113.4 s, 113.6 s | | |
| | 5.35 m [6.9] | $C^{3,6}$ | 126.6 d [11.9] | | |
| $H^{3,6}$ | 6.29 m | | 126.8 d [11.8] | | |
| $H^{4,5}$ | 6.62 m | $C^{4,5}$ | 130.6 s, 130.8 s | | |
| $H^{1'}$ | 4.74 dt (8.9) [11.7] | $C^{1'}$ | 33.7 d [28.6] | | |
| $H^{2',7'}$ | 5.76 m [9.1] | $C^{2',7'}$ | 127.9 s {54.1} | | |
| $H^{3',6'}$ | 6.58 m | $C^{3',6'}$ | 130.1 d [9.2] | | |
| $H^{4',5'}$ | 6.08 m {37.4} | $C^{4',5'}$ | 96.9 s {58.4} | | |
| Ph | 7.10–7.20 m | $PtC\equiv$ | 92.2 d [16.9] {1515.1} | | |
| | | $\equiv C-R$ | 108.8 s {409.3} | | |
| | | Ph | 125.3 s, 126.5 s | | |
| | | | 128.0 s, 130.5 s | | |

$[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-Fc)$ (**26**) in CD_2Cl_2 :

M = 743.95 g/mol

| 1H -NMR | | ^{13}C -NMR | | ^{31}P -NMR | ^{195}Pt -NMR |
|-------------|----------------------|---------------|------------------------|---------------|-----------------|
| H^1 | 2.50 dt (6.5) [10.2] | C^1 | 34.1 d [39.2] {54.4} | 92.7 s {3945} | 64.9 d [3944] |
| $H^{2,7}$ | 5.27 m [6.8] | $C^{2,7}$ | 113.8 s, 113.9 s | | |
| | 5.42 m [6.8] | $C^{3,6}$ | 126.3 d [11.7] | | |
| $H^{3,6}$ | 6.34 m | | 126.5 d [11.7] | | |
| $H^{4,5}$ | 6.67 m | $C^{4,5}$ | 130.6 s, 130.7 s | | |
| $H^{1'}$ | 4.68 dt (8.8) [11.9] | $C^{1'}$ | 33.8 d [27.1] | | |
| $H^{2',7'}$ | 5.73 m [9.1] | $C^{2',7'}$ | 127.7 s {52.7} | | |
| $H^{3',6'}$ | 6.58 m | $C^{3',6'}$ | 130.0 d [9.5] | | |
| $H^{4',5'}$ | 6.00 m {36.6} | $C^{4',5'}$ | 95.8 s {61.8} | | |
| Fc | 4.05 s, 4.07 m | $PtC\equiv$ | 88.6 d [17.3] {1524.7} | | |
| | 4.14 m | $\equiv C-R$ | 106.5 s {412.3} | | |
| | | Fc | 67.7 s, 67.9 s, 69.3 s | | |
| | | | 70.6 s | | |

[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtCl(C≡C-SiMe₃) (27) in CD₂Cl₂:

M = 632.12 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR | ²⁹ Si-NMR |
|--------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| H ¹ | 2.45 dt (6.4) [10.2] | C ¹ | 34.0 d [42.9] {58.1} | 91.6 s {3943} | 69.4 d [3943] | -21.9 d [0.6] {33.1} |
| H ^{2,7} | 5.17 m [7.0] | C ^{2,7} | 112.4 s, 112.7 s | | | |
| | 5.39 m [7.0] | C ^{3,6} | 126.6 d [11.8] | | | |
| H ^{3,6} | 6.30 m | | 126.7 d [11.2] | | | |
| H ^{4,5} | 6.65 m | C ^{4,5} | 130.5 s, 130.7 s | | | |
| H ^{1'} | 4.68 dt (8.6) [11.8] | C ^{1'} | 34.1 d [29.3] | | | |
| | | C ^{2',7'} | 128.0 s {50.4} | | | |
| H ^{2',7'} | 5.73 m [9.1] | C ^{3',6'} | 130.2 d [9.4] | | | |
| H ^{3',6'} | 6.54 m | C ^{4',5'} | 98.0 s {51.5} | | | |
| H ^{4',5'} | 6.06 m {36.3} | PtC≡ | 109.8 d [15.8] {1419.6} | | | |
| Me | -0.03 s <119.5> {6.9} | ≡C-R | 114.2 s {350.6} | | | |
| | | Me | 0.02 s <55.9> | | | |

trans-[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtMe(C≡C-Me) (28) in CD₂Cl₂:

M = 553.54 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|-------------------|---------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|
| Me | 0.54 d [7.5] {59} | Me | 10.9 d [107.5] {528.9} | 103.9 s {1851} | 136.2 d [1850] |

trans-[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtMe(C≡C-^tBu) (29) in CD₂Cl₂:

M = 595.62 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|-------------------|---------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|
| Me | 0.55 d [7.5] {59} | Me | 11.0 d [107.5] {532.2} | 103.0 s {1860} | 124.4 d [1860] |

trans-[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtMe(C≡C-Ph) (30) in CD₂Cl₂:

M = 615.61 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| Me | 0.71 d [7.6] {59} | Me | 9.7 d [105.9] {531.9} | 104.7 s {1856} | 117.3 d [1856] |

trans-[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtMe(C≡C-Fc) (31) in CD₂Cl₂:

M = 723.53 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| Me | 0.74 d [7.5] {58} | Me | 9.8 d [105.7] {528.3} | 104.5 s {1840} | 127.8 d [1840] |

trans-[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtMe(C≡C-SiMe₃) (32) in CD₂Cl₂:

M = 611.70 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|-------------------|---------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|
| Me | 0.70 d [7.4] {61} | Me | 10.4 d [104.4] {526.8} | 104.7 s {1844} | 123.9 d [1844] |

cis-[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtMe(C≡C-Me) (33) in CD₂Cl₂:

M = 553.54 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|-------------------|---------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| Me | 0.91 d [6.7] {92} | Me | -9.3 d [5.3] {688.4} | 96.4 s {2889} | 44.1 d [2889] |

cis-[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtMe(C≡C-^tBu) (34) in CD₂Cl₂: M = 595.62 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|-------------------|---------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| Me | 0.99 d [7.0] {90} | Me | -9.5 d [5.7] {673.8} | 96.4 s {2853} | 42.5 d [2853] |

cis-[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtCl(C≡C-Ph) (35) in CD₂Cl₂: M = 615.61 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|-------------------|---------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| Me | 0.96 d [6.8] {92} | Me | -8.9 d [6.1] {681.7} | 96.7 s {2908} | 39.4 d [2908] |

cis-[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtMe(C≡C-Fc) (36) in CD₂Cl₂: M = 723.53 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|-------------------|---------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| Me | 1.23 d [6.7] {88} | Me | -9.2 d [5.6] {675.4} | 96.3 s {2926} | 42.4 d [2926] |

cis-[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtMe(C≡C-SiMe₃) (37) in CD₂Cl₂: M = 611.70 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|-------------------|---------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| Me | 1.17 d [6.9] {89} | Me | -9.7 d [5.7] {678.1} | 96.4 s {2852} | 50.9 d [2852] |

[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtMe₂ (38) in CD₂Cl₂: M = 529.52 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|---------------------|-------------------|---------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|
| Me ^{trans} | 0.54 d [7.6] {64} | Me ^{trans} | 15.7 d [116.6] {635.4} | 99.7 s {2000} | 291.5 d {2000} |
| Me ^{cis} | 1.02 d [6.8] {99} | Me ^{cis} | -2.9 d [6.8] {784.0} | | |

[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]Pt(C≡C-Me)₂ (39) in CD₂Cl₂: M = 577.56 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| H ¹ | 2.20 dt (6.7) [11.2] | n.b. | 101.7 s {2560} | - 28.7 d {2560} |
| H ^{2,7} | 5.18 m [6.3] | | | |
| | 5.23 m [6.1] | | | |
| H ^{3,6} | 5.63 m | | | |
| H ^{4,5} | 6.24 m | | | |
| H ^{1'} | 4.53 dt (8.0) [13.2] | | | |
| H ^{2',7'} | 5.51 m [9.3] | | | |
| H ^{3',6'} | 6.37 m | | | |
| H ^{4',5'} | 6.05 m {42.0} | | | |
| Me ^{trans} | 1.93 d [2.4] {10.9} | | | |
| Me ^{cis} | 1.95 d [2.0] {12.4} | | | |

$[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv C-tBu)_2$ (40) in CD_2Cl_2 :

M = 661.72 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------|-----------------------|
| H ¹ | 2.17 dt (6.9) [8.3] | C ¹ | 32.8 d [36.7] {34.5} | 101.2 s {2554} | - 39.7 d {2554} |
| H ^{2,7} | 5.13 m [6.7] | C ^{2,7} | 111.4 s, 112.0 s | | |
| | 5.33 m [6.6] | C ^{3,6} | 125.8 d [11.1] | | |
| H ^{3,6} | 6.25 m | | 126.1 d [10.2] | | |
| H ^{4,5} | 6.60 m | C ^{4,5} | 130.0 s, 130.2 s | | |
| H ^{1'} | 4.62 dt (8.8) [12.6] | C ^{1'} | 34.0 d [21.6] | | |
| H ^{2',7'} | 5.66 m [8.8] | C ^{2',7'} | 128.4 s {45.0} | | |
| H ^{3',6'} | 6.40 m | C ^{3',6'} | 130.4 d [10.1] | | |
| H ^{4',5'} | 6.03 m {39.8} | C ^{4',5'} | 90.1 s {59.4} | | |
| tBu | 1.01 s, 1.19 s | PtC≡ ^{cis} | 78.6 d [15.9] {1525.7} | | |
| | | PtC≡ ^{trans} | 95.9 d [163.1] {1126.7} | | |
| | | ≡C-R ^{trans} | 112.9 d [32.6] {284.9} | | |
| | | ≡C-R ^{cis} | 121.0 s {416.1} | | |
| | | tBu | 28.5 d [2.4], 28.9 s | | |
| | | | 31.2 s, 31.9 s | | |

$[(C_7H_7)_2P(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv C-Ph)_2$ (41) in CD_2Cl_2 :

M = 701.71 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------|
| H ¹ | 2.31 dt (6.6) [9.1] | C ¹ | 33.5 d [36.7] {38.5} | 103.2 s {2578} | -38.9 d {2578} |
| H ^{2,7} | 5.25 m [7.8] | C ^{2,7} | 112.9 s, 113.1 s | | |
| | 5.34 m [7.1] | C ^{3,6} | 125.9 d [10.9] | | |
| H ^{3,6} | 6.29 m | | 126.2 d [10.8] | | |
| H ^{4,5} | 6.61 m | C ^{4,5} | 130.3 s, 130.4 s | | |
| H ^{1'} | 4.74 dt (7.8) [10.2] | C ^{1'} | 34.5 d [19.5] | | |
| H ^{2',7'} | 5.73 m [8.4] | C ^{2',7'} | 129.1 s {45.9} | | |
| H ^{3',6'} | 6.52 m | C ^{3',6'} | 130.4 d [9.0] | | |
| H ^{4',5'} | 6.08 m {41.4} | C ^{4',5'} | 91.7 s {56.9} | | |
| Ph | 7.14–7.42 m | PtC≡ ^{cis} | 90.1 d [15.8] {1538.1} | | |
| | | PtC≡ ^{trans} | 112.5 d [159.5] {1129.0} | | |
| | | ≡C-R ^{trans} | 104.7 d [33.0] {293.0} | | |
| | | ≡C-R ^{cis} | 112.6 s {428.3} | | |
| | | Ph | 126.0 s, 126.3 s, 126.5 s | | |
| | | | 126.6 s, 127.8 s, 128.0 s | | |
| | | | 131.1 s, 131.2 s | | |

41A in CD_2Cl_2 :

| ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|----------------------|-----------------|---------------------|-----------------------|
| Pt-C≡- | 100.3 d [13.3] | 97.9 s {1791.3} | 269.9 d [1791.3] |
| ≡C-Ph | 114.3 d [1.7] | | |
| Pt-C= | 161.7 d [119.3] | | |
| =C-B | 153.9 br | | |
| =C-Ph ⁱ | 150.3 d [3.8] | | |
| =C-CH ₂ - | 26.7 d [38.1] | | |

41B in CD₂Cl₂:

| ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|----------------------|-----------------|---------------------|-----------------------|
| Pt-C≡ | 101.4 d [13.6] | 97.4 s {1830.7} | 162.5 d [1830.7] |
| ≡C-Ph | 113.5 d [1.5] | | |
| Pt-C= | 160.7 d [120.1] | | |
| =C-B | 152.7 br | | |
| =C-Ph ⁱ | 149.4 d [3.0] | | |
| =C-C-CH ₃ | 17.6 s | | |
| B-C-CH ₃ | 15.5 br | | |

[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]Pt(C≡C-Fc)₂ (42) in CD₂Cl₂:

M = 929.56 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|
| H ¹ | 2.30 dt (6.8) [9.2] | C ¹ | 33.5 d [36.3] {36.6} | 102.2 s {2576} | -40.6 d {2576} |
| H ^{2,7} | 5.34 m [7.7] | C ^{2,7} | 112.9 s, 113.3 s | | |
| | 5.43 m [7.2] | C ^{3,6} | 126.2 d [10.8], 126.6 d [10.0] | | |
| H ^{3,6} | 6.32 m | C ^{4,5} | 130.3 s, 130.4 s | | |
| H ^{4,5} | 6.70 m | C ^{1'} | 34.7 d [22.0] | | |
| H ^{1'} | 4.63 dt (8.1) [9.0] | C ^{2',7'} | 128.8 s {46.7} | | |
| H ^{2',7'} | 5.69 m [8.5] | C ^{3',6'} | 130.5 d [9.3] | | |
| H ^{3',6'} | 6.46 m | C ^{4',5'} | 90.3 s {58.9} | | |
| H ^{4',5'} | 6.19 m {38.5} | PtC≡ ^{cis} | 87.6 d [15.9] {1537.7} | | |
| Fc | 4.05 s, 4.23 s | PtC≡ ^{trans} | 108.9 d [161.7] {1135.0} | | |
| | 4.08 m, 4.11 m | ≡C-R ^{trans} | 100.7 d [33.9] {297.7} | | |
| | 4.19 m, 4.38 m | ≡C-R ^{cis} | 110.3 s {434.4} | | |
| | | Fc | 66.0 s, 68.9 s, 67.4 s, 67.7 s | | |
| | | | 69.6 s, 70.0 s, 70.8 s, 71.0 s | | |

[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]Pt(C≡C-SiMe₃)₂ (43) in CD₂Cl₂:

M = 693.87 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR | ²⁹ Si-NMR |
|--------------------|----------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------|---|
| H ¹ | 2.21 dt (6.1) [9.3] | C ¹ | 33.1 d [36.4] {35.2} | 101.6 s {2523} | -26.5 d [2522] | -21.6 d [1.4] {36.4} -23.1 d [3.5] {23.9} |
| H ^{2,7} | 5.12 m [7.0] | C ^{2,7} | 112.2 s, 123.3 s | | | |
| | 5.31 m [6.9] | C ^{3,6} | 126.1 d [9.2] | | | |
| H ^{3,6} | 6.23 m | C ^{4,5} | 126.3 d [8.9] | | | |
| H ^{4,5} | 6.62 m | C ^{1'} | 130.2 s, 130.3 s | | | |
| H ^{1'} | 4.67 dt (9.0) [11.9] | C ^{2',7'} | 34.6 d [21.5] | | | |
| H ^{2',7'} | 5.68 m [9.0] | C ^{3',6'} | 129.1 s {44.2} | | | |
| H ^{3',6'} | 6.47 m | C ^{4',5'} | 130.6 d [9.7] | | | |
| H ^{4',5'} | 6.26 m | PtC≡ ^{cis} | 93.1 s {53.1} | | | |
| | {46.8} | PtC≡ ^{tr.} | 108.3 d [14.7] {1444.2} | | | |
| Me | -0.03 s | ≡C-R ^{tr.} | 133.5 d [146.7] {1072.2} | | | |
| | 0.05 s | ≡C-R ^{cis} | 108.2 d [26.7] {246.4} | | | |
| | | Me | 117.0 s {365.7} | | | |
| | | | -0.26 s, 0.45 s | | | |

trans-[(C₇H₇)₂P(η²-C₇H₇)]PtMe(MeC=CH-SiMe₃) (44) in CD₂Cl₂:

M = 627.73 g/mol

| ¹ H-NMR | | ¹³ C-NMR | | ³¹ P-NMR | ¹⁹⁵ Pt-NMR |
|--------------------|-------------------|---------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|
| Pt-Me | 0.47 d [7.4] {64} | Pt-Me | 15.4 d [116.7] {639.1} | 93.0 s {2099} | 334.6 d [2099] |
| Me | 1.95 s {69} | Me | 30.1 s {111.1} | | |
| CH | 5.52 s {68} | | | | |

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Außerdem habe ich nicht versucht, an einer anderen Hochschule eine Dissertation mit oder ohne Erfolg einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen

Bayreuth, den 4.1.2005

Bettina Ullmann